



Ana Isabel Bico Santa

Licenciada em Ciências da Engenharia Física

**Transístores de óxidos semicondutores
com óxido de alumínio produzido por
solução**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Rita Maria Mourão Salazar Branquinho, Prof. auxiliar
Co-orientador: Pedro Miguel Cândido Barquinha, Prof. auxiliar
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino, Prof. Auxiliar
Arguente: Doutora Maria de Fátima Guerreiro da Silva Raposo, Prof. Auxiliar
FCT-UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro de 2014



Ana Isabel Bico Santa

Licenciada em Ciências da Engenharia Física

**Transístores de óxidos semicondutores
com óxido de alumínio produzido por
solução**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Rita Maria Mourão Salazar Branquinho
Co-orientador: Pedro Miguel Cândido Barquinha
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino, Prof. Auxiliar
Arguente: Doutora Maria de Fátima Guerreiro da Silva Raposo, Prof. Auxiliar
FCT-UNL



Transístores de óxidos semicondutores com óxido de alumínio produzido por solução

Copyright© Ana Isabel Bico Santa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



Agradecimentos

Terminada esta etapa, não poderia deixar de agradecer à Professora Elvira Fortunato a oportunidade da realização deste tema de tese, que considero tão interessante e que me proporcionou uma grande aprendizagem, quer em termos científicos ou no manuseamento de equipamentos tecnológicos existentes no CENIMAT e CEMOP.

Aos meus orientadores, Doutora Rita Branquinho e Professor Pedro Barquinha, um especial agradecimento pelos ensinamentos transmitidos ao longo destes meses de trabalho, que me proporcionaram uma visão mais profunda daquilo que é a investigação científica.

Gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma apoiaram ou colaboraram para o bom término deste projecto.

Por último, expresso aqui o meu profundo agradecimento à família, em especial aos meus pais, por acreditarem, apoiarem e tornarem possível a concretização deste meu objectivo.

A todos, muito obrigada!



Resumo

A electrónica impressa é uma área de investigação em franca expansão devido às potenciais aplicações em tecnologia e ao impacto na actualidade. Consequentemente, o desenvolvimento de materiais com aplicação em electrónica e que possam ser processados por solução é de extrema importância pois possibilitam uma diminuição da temperatura de processamento dos dispositivos, para torná-los compatíveis com o uso de substratos de baixo custo. Neste contexto, o processo de síntese por combustão em solução foi recentemente considerado uma alternativa viável à produção de óxidos de baixo custo. A síntese por solução de óxidos semicondutores para aplicação em TFTs (transístores de filme fino) está a ser actualmente desenvolvida, no entanto, existe também a necessidade de desenvolver óxidos isolantes que possam ser processados por solução.

Neste trabalho foi explorada a síntese por auto-combustão de filmes finos de óxido de alumínio com recurso a materiais favoráveis ao ambiente como a água e o etanol. Como termo de comparação, a alumina foi também produzida com 2-metoxietanol. Foi investigada a decomposição de soluções precursoras de AlO_x (óxido de alumínio). As características eléctricas foram avaliadas para TFTs com camada semicondutora processada por pulverização catódica; GIZO (óxido de gálio-índio-zinco), e por solução; óxido de zinco-estanho (ZTO). Películas dieléctricas, obtidas através de uma solução precursora preparada com água e que demonstraram elevada capacidade, foram integradas em TFTs (AlO_x /GIZO) que demonstraram bom desempenho eléctrico, com uma mobilidade máxima de $33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para dispositivos individualizados e baixas tensões de operação, com AlO_x preparado a uma temperatura mínima de 250°C . TFTs produzidos por solução (AlO_x /ZTO) demonstraram baixa histerese e tensão limiar e uma mobilidade de saturação de $0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para baixas tensões de operação.

A integração da camada dieléctrica de AlO_x em TFTs com ZTO, também produzido por solução, originou uma publicação científica que foi recentemente aceite numa revista da especialidade:

R. Branquinho, D. Salgueiro, A. Santa, A. Kiazadeh, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins and E. Fortunato, **Towards environmental friendly solution-based ZTO/ AlO_x TFTs**, Semiconductor Science and Technology, in press.

Palavras-chave:

Síntese por combustão, óxido de alumínio, transístores de filmes finos produzidos por solução, caracterização eléctrica de dispositivos, GIZO e ZTO.



Abstract

Printed electronics is a research area in full expansion due to potential technological applications and the impact on society. Consequently, the development of materials with applications in electronics and which can be processed by solution is of extreme importance as it allows a reduction of the processing temperature of the devices to make these compatible with the use of low cost substrates. In this context, solution combustion synthesis has been recently considered as a viable alternative to low-cost production of oxides. Solution processed metal oxide semiconductors for use in TFTs are currently being developed, however, there is also a need to develop dielectric oxides that can be solution processed.

In this work was explored solution combustion synthesis of thin films of aluminum oxide using environment-friendly materials such as water and etanol. As a comparison, alumina was also produced with 2-methoxyethanol as solvent. The decomposition of AlO_x precursor solutions was investigated. Electrical characteristics were evaluated for TFTs produced with a semiconductor layer deposited by sputtering; GIZO, and solution-processed; ZTO. Dielectric films obtained from water based precursor solution that demonstrated high capacitance, were integrated into TFTs (AlO_x / GIZO) yielding good electrical performance, with a maximum saturation mobility of $33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at low operation voltages, with AlO_x prepared with a process temperature as low as 250°C . Solution processed (ZTO/ AlO_x) TFTs demonstrated low hysteresis, low threshold voltage and a saturation mobility of $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at low operation voltages.

Solution processed AlO_x /ZTO TFTs originated a recently accepted article in a peer-reviewed scientific journal:

R. Branquinho, D. Salgueiro, A. Santa, A. Kiazadeh, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins and E. Fortunato, **Towards environmental friendly solution-based ZTO/ AlO_x TFTs**, Semiconductor Science and Technology.

Keywords:

Combustion synthesis, aluminium oxide, solution TFTs, electrical characterization of devices, GIZO and ZTO.



Índice de Matérias

Agradecimentos.....	VII
Resumo.....	IX
Abstract	XI
Índice de Matérias	XIII
Índice de Figuras	XV
Índice de Tabelas	XVIII
Lista de acrónimos	XIX
Lista de símbolos	XIX
 Capítulo 1 - Introdução	 1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Dieléctricos de alta constante dieléctrica, k	2
1.3.1 Óxido de alumínio, Al_2O_3	2
1.3.2 Óxido de alumínio por auto-combustão.....	3
1.4 Revisão da literatura	6
1.5 Condensador de placas paralelas.....	7
1.5.1 Uma visão atómica dos dieléctricos	8
1.5.2 Princípios básicos de um condensador MIS.....	8
1.6 Transistores de filme fino – TFT	11
1.6.1 Constituição de um TFT	12
1.6.2 Princípio de funcionamento de um transistor de efeito de campo.....	13
1.6.3 Modos de funcionamento de um TFT.....	13
1.6.4 Curvas e parâmetros característicos de um TFT.....	15
 Capítulo 2 - Descrição experimental: produção e caracterização	 17
2.1 Produção de filmes finos de Al_2O_3 e ZTO, e integração em estruturas MIS e TFTs.....	17
2.1.1 Preparação de soluções de Al_2O_3 e ZTO.....	18
2.1.2 Preparação, limpeza e activação da superfície dos substratos por UV-ozono	18
2.1.3 Deposição por spin-coating.....	19
2.1.4 Evaporação térmica resistiva	20
2.1.5 Pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron	21
2.1.6 Técnicas complementares de produção de TFTs: Fotolitografia	23
2.2 Técnicas de caracterização.....	27
2.2.1 Caracterização de soluções por DSC-TG	27
2.2.2 Caracterização óptica de filmes finos de Al_2O_3	28
2.2.2.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)	28
2.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	29
2.2.2.3 Elipsometria espectroscópica.....	31
2.2.3 Caracterização estrutural e morfológica	32
2.2.3.1 Difracção de raios X - XRD	32
2.2.3.2 Microscopia de força atómica – AFM.....	33
2.2.3.3 Microscopia electrónica de varrimento – SEM	35
2.2.4 Caracterização eléctrica de condensadores e TFTs	37
2.2.4.1 Caracterização eléctrica de condensadores MIS.....	37
2.2.4.2 Caracterização eléctrica de TFTs	38
 Capítulo 3 - Resultados: Caracterização de filmes finos de Al_2O_3 e ZTO.....	 39
3.1 Caracterização térmica	39
3.2 Caracterização óptica	41

3.2.1 Espectroscopia de UV-Vis	41
3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	43
3.2.3 Elipsometria espectroscópica	44
3.3 Caracterização estrutural e morfológica	46
Capítulo 4 - Resultados: Caracterização eléctrica de condensadores e TFTs	51
4.1 Caracterização eléctrica de condensadores	51
4.2 Caracterização eléctrica de TFTs	59
4.2.1 Integração em TFTs com GIZO como camada activa	59
4.2.2 Integração em TFTs com ZTO como camada activa	68
Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas futuras	73
Referências	75

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Relação entre o hiato energético e a constante dielétrica para diferentes materiais considerados como dielétricos de alta permissividade. Adaptado de [5].	2
Figura 1.2 – Comparação entre a energia necessária para uma reacção convencional relativamente a uma reacção por combustão. Adaptado de [8].	3
Figura 1.3 – Esquema de um condensador de placas paralelas de área $A = a \times b$ com um material dielétrico entre elas.	7
Figura 1.4 – Arranjo molecular de um dielétrico quando sujeito a um campo eléctrico externo. Adaptado de [26].	8
Figura 1.5 – Exemplo de um gráfico CV de alta frequência para um semiconductor do tipo p.	9
Figura 1.6 – Diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS ideal na condição de banda plana, com semiconductor do tipo p [1].	10
Figura 1.7 – Esquema de um transistor de filme fino onde se evidenciam as suas camadas constituintes.	12
Figura 1.8 – Representação das estruturas típicas de TFTs.	12
Figura 1.9 – Representação linear (esquerda) e logarítmica (direita) da curva de transferência de um TFT.	15
Figura 1.10 – Curva de saída de um TFT	16
Figura 2.1 – Esquemas de amostras produzidas integradas em TFTs com semiconductor GIZO por pulverização catódica.	17
Figura 2.2 – Esquema de amostras produzidas integradas em TFTs com semiconductor ZTO.	17
Figura 2.3 – Medidas do ângulo de contacto em superfícies (a)) sem e (b)) com tratamento superficial por UV-ozono, com um volume de gota de 1 μ L.	19
Figura 2.4 – Spinner Laurell Technologies, modelo Ws-400BZ-6NPP/LITE, existente no CENIMAT.	19
Figura 2.5 – Esquema do processo de deposição por spin coating e recozimento.	20
Figura 2.6 – a) Sistema de evaporação térmica resistiva. Adaptado de [35]. b) Sistema de evaporação térmica resistiva existente no CENIMAT.	21
Figura 2.7 – a) Esquema de um sistema de pulverização catódica por magnetron. A rotação do substrato promove uma deposição uniforme do filme. Adaptado de [38]. b) Sistema AJA International existente na câmara limpa do CEMOP.	22
Figura 2.8 – a) Spinner e b) alinhador de máscaras Karl Süss Microtec MA6/BA6 localizados na zona amarela da câmara limpa do CEMOP.	24
Figura 2.9 – Esquema do processo de fotolitografia pelo método convencional e por lift-off.	25
Figura 2.10 – Analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter.	28
Figura 2.11 – Esquema de funcionamento de um espectrofotómetro de dois feixes. Adaptado de [47].	29
Figura 2.12 – Esquema do processo e instrumentação FT-IR. Adaptado de [49].	30
Figura 2.13 – Esquema de funcionamento do acessório de refletância total atenuada. Adaptado de [51].	31
Figura 2.14 – a) Elipsómetro espectroscópico de modulação de fase Horiba Jobin Yvon UVISEL existente no CENIMAT. b) Esquema do funcionamento de um elipsómetro espectroscópico de modulação de fase. Adaptado de [54].	32
Figura 2.15 – a) Esquema representativo da difracção de raios X por diferentes planos atómicos de um cristal. [58] b) Difractómetro X'Pert PRO MRD da PANalytical existente no CENIMAT.	33
Figura 2.16 – a) Princípio de funcionamento do AFM. Adaptado de [61]. b) AFM – Asylum MFP3D existente no CENIMAT.	34
Figura 2.17 – Secção transversal de uma amostra, onde são definidas as variáveis utilizadas no cálculo de R_{rms} [62].	35
Figura 2.18 – SEM Zeiss Auriga Crossbeam microscope existente no CENIMAT.	36
Figura 2.19 – a) Esquema do circuito utilizado para adquirir curvas CV. b) Analisador de parâmetros semicondutores Keithley 4200-SCS e microprovador Janis ST 500.	37

Figura 2.20 – a) Analisador Agilent 4155C e b) Microprovador Cascade M150.....	38
Figura 2.21 – Esquema do circuito utilizado para a caracterização eléctrica dos TFTs.	38
Figura 3.1 – Análise DSC-TG (a e b, respectivamente) da solução precursora de AlO_x com 2-metoxietanol (2-ME) como solvente.	39
Figura 3.2 – Análise DSC-TG (a e b, respectivamente) da solução precursora de AlO_x com etanol (EtOH) como solvente.	40
Figura 3.3 – Análise DSC-TG (a e b, respectivamente) da solução precursora de AlO_x com água ultra pura (H_2O) como solvente.	40
Figura 3.4 – Análise DSC-TG (a e b respectivamente) da solução precursora de ZTO com 2-ME e etanol como solvente.	41
Figura 3.5 – Curvas de transmitância em função do comprimento de onda, para as soluções precursoras com a) 2-metoxietanol e b) água como solvente.	41
Figura 3.6 – Determinação do hiato óptico do filme dieléctrico com 1 camada de AlO_x , com a) 2-metoxietanol e b) água como solvente da solução precursora, através da representação gráfica de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$	42
Figura 3.7 – Espectros FT-IR dos filmes finos dieléctricos de AlO_x , com (a, b) 2-metoxietanol e (c, d) e água como solvente da solução precursora, para temperaturas de processamento de 350°C e 250°C e variação do número de camadas depositadas.	43
Figura 3.8 –Espectro FT-IR dos filmes finos dieléctricos, com etanol como solvente da solução precursora, para uma temperatura de processamento 350°C.	44
Figura 3.9 – Esquema do modelo de camadas utilizado para simular a estrutura de uma amostra constituída por Al_2O_3 sobre substratos de silício.	45
Figura 3.10 – Medidas de espessura em função da variação do número de camadas depositados de AlO_x , com a) 2-metoxietanol e b) água como solvente.....	45
Figura 3.11 – Difractograma de raios-X de filmes de AlO_x com 2-metoxietanol (2-ME), etanol (EtOH) e água (H_2O), produzidos a 350°C em substratos de vidro.	46
Figura 3.12 – Difractograma de raios-X de filmes de ZTO com 2-metoxietanol (2-ME) e etanol (EtOH), produzidos a 350°C em substratos de vidro.....	46
Figura 3.13 – Imagens em amplitude (esquerda) e tridimensionais (direita) de filmes finos dieléctricos de AlO_x a partir de soluções precursoras com (a) 2-metoxietanol, (b) água e (c) etanol, obtidas por microscopia de força atómica numa área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ou $2 \times 2 \mu\text{m}^2$	47
Figura 3.14 – Imagens em amplitude de estruturas $\text{Si}/\text{AlO}_x/\text{ZTO}$, com variação do solvente das soluções precursoras e ZTO depositado por sputtering, obtidas por microscopia de força atómica numa área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$	48
Figura 3.15 – Caracterização morfológica da superfície de filmes dieléctricos AlO_x , com 4 camadas, produzidos a 350 °C por auto-combustão através de soluções precursoras com 2-metoxietanol (2-ME), etanol (EtOH) e água ultra pura como solvente.	48
Figura 3.16 – Análise SEM-EDS da camada dieléctrica de AlO_x depositada sobre um substrato de silício.	49
Figura 3.17 – Distribuição de alumínio em películas de AlO_x , obtida por mapeamento por SEM-EDS.....	49
Figura 3.18 – Caracterização morfológica das camadas constituintes dos TFTs, com ZTO como camada activa produzido por: a,b) solução e por c) pulverização catódica. As imagens apresentam uma coloração artificial para uma melhor distinção entre as camadas constituintes dos TFT.	50
Figura 4.1 – Curvas de capacidade-tensão para condensadores de placas circulares com (a) 1 mm e (b) 2 mm com 1 camada de AlO_x produzido com 2-ME a 350 °C.....	52
Figura 4.2 – Curvas de capacidade-tensão para condensadores de placas circulares com (a) 1 mm e (c) 2 mm de diâmetro e efeito da temperatura de pós-recozimento para os mesmos dispositivos, (b) e (d) respectivamente.....	53
Figura 4.3 – Curvas (a,b) CV (a 100 kHz), (c) Cf, e (d) variação da densidade de corrente de fuga em função de V_G para estruturas MIS com AlO_x com 2-metoxietanol processado a 350°C.	54
Figura 4.4 – Curvas (a,b) CV (a 100 kHz), (c) Cf, (d) e variação da densidade de corrente de fuga em função da tensão aplicada na porta para estruturas MIS com AlO_x com 2-metoxietanol processado a 250°C.	55

Figura 4.5 – Curvas (a) CV (a 100 kHz), (b) Cf e (c) variação da densidade de corrente de fuga em da tensão aplicada na porta para estruturas MIS com AlO_x preparado com água a 350°C.	56
Figura 4.6 – Curvas (a,b) CV (a 100 kHz), (c) Cf, (d) IV e (e) variação da densidade de corrente de fuga em função do campo eléctrico para estruturas MIS com Al_2O_3 com água processado a 250°C.	57
Figura 4.7 – Curvas (a) CV e (b) densidade de corrente de fuga para uma estrutura MIS com 4 camadas de AlO_x produzido por solução com etanol a 350°C.	58
Figura 4.8 – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com 2-metoxietanol, a uma temperatura de 350 °C.	59
Figura 4.9 – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com 2-metoxietanol, a uma temperatura de 250 °C.	60
Figura 4.10 – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com água, a uma temperatura de 350 °C.	61
Figura 4.11 – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com água, a uma temperatura de 250 °C.	62
Figura 4.12 – Curvas de transferência para TFTs (W/L=8) individualizados com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com água, a uma temperatura de 250 °C.	64
Figura 4.13 – Curvas de transferência para TFTs (W/L=16) individualizados com variação do número de camadas depositadas de Al_2O_3 produzidos com água, a uma temperatura de 250 °C.	65
Figura 4.14 – Influência do tempo de envelhecimento nas curvas de transferência de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água, a uma temperatura de 250 °C.	66
Figura 4.15 – Influência do tempo de envelhecimento nas curvas de saída de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água, a uma temperatura de 250 °C, para um canal de condução de dimensões (a) W/L=8 e (b) W/L=16.	66
Figura 4.16 – Característica de (a) transferência e de (b) saída para TFTs individualizados com 8 camadas de AlO_x , produzidos a 250 °C.	67
Figura 4.17 – Curvas de (a) transferência e (b) saída para TFTs (W/L=14) com estrutura representada em (a), produzidos a 350 °C.	68
Figura 4.18 – Curvas de (a) transferência e (b) saída para TFTs (W/L=14) com estrutura representada em (a), produzidos a 350 °C.	68
Figura 4.19 – Curvas de (a) transferência e (b) saída para TFTs (W/L=14) com estrutura representada em (a), produzidos a 350 °C.	69
Figura 4.20 – Variação da tensão limiar (V_T) durante a aplicação de uma tensão de polarização constante de 0,5 MV/cm em atmosfera de ar e vácuo para TFTs de AlO_x/ZTO por (a) sputtering, (b) com 2-metoxietanol e com (c) etanol.	70

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Valência dos elementos constituintes da ureia e nitrato de alumínio.	5
Tabela 2.1 – Características e valores medidos dos reagentes para a obtenção de uma solução estequiométrica.	18
Tabela 2.2 – Condições de deposição de contactos metálicos de Alumínio.	21
Tabela 2.3 – Condições de deposição da camada activa e contactos fonte e dreno (para TFTs individualizados).	23
Tabela 3.1 – Espessuras calculadas através de imagens de secção transversal, obtidas por SEM-FIB, das camadas constituintes dos TFTs.	50
Tabela 4.1 – Valor de espessura, capacidade e constante dielétrica para as estruturas MIS produzidas com 2-metoxietanol como solvente da solução precursora.	55
Tabela 4.2 – Valor de espessura, capacidade e constante dielétrica para as estruturas MIS produzidas com água como solvente da solução precursora.	57
Tabela 4.3 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com 2-metoxietanol a 350 °C.	59
Tabela 4.4 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com 2-metoxietanol a 250 °C.	61
Tabela 4.5 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com água a 350 °C.	62
Tabela 4.6 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com água a 250 °C.	63
Tabela 4.7 – Características eléctricas de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água a 250 °C.	64
Tabela 4.8 – Características eléctricas de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água a 250 °C.	65
Tabela 4.9 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x/ZTO produzidos a 350 °C.	69

Lista de acrónimos

AFM – Microscópio/microscopia de força atómica (*Atomic Force Microscope/Microscopy*)
 ATR – Reflectância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)
 Cf – Capacidade-frequência
 CV – Capacidade-tensão
 DC – Corrente contínua (*Direct Current*)
 DSC – Calorimetria diferencial de varrimento (*Differential Scanning Calorimetry*)
 EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
 FIB – (*Focused Ion Beam*)
 FT-IR – Transformada de Fourier de Infravermelhos (*Fourier Transform Infrared*)
 IR – Infravermelho (*Infrared*)
 IV – Corrente-tensão
 MIS – Metal-Isolante-Semicondutor
 PVD – Deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition*)
 rpm – Rotações por minuto
 sccm – Standard centimeter cubic per minute
 SEM – Microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)
 STA – Analisador térmico simultâneo (*Simultaneous Thermal Analyzer*)
 TFT – Transístor de filme fino (*Thin film transistor*)
 TGA / TG – Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis / Thermogravimetry*)
 u.a. – Unidades arbitrárias
 UV – Ultravioleta
 VIS – Visível
 XRD – Difracção de raios X (*X-ray diffraction*)

Lista de símbolos

A – Área
 C_{ox} – Capacidade do óxido
 C_{sc} – Capacidade do semicondutor
 d – Espessura
 E_G – Hiato energético
 ϵ_0 – Permitividade do vácuo
 g_d – Condutância
 g_m – Transcondutância
 μ_{FE} – Mobilidade de efeito de campo
 μ_{sat} – Mobilidade de saturação
 ϕ_S – Função de trabalho do semicondutor
 ϕ_m – Função de trabalho do metal
 I_{DS} – Corrente entre a fonte e o dreno
 I_{DSoff} – Corrente de dreno no estado desligado
 I_{DSon} – Corrente de dreno no estado ligado
 I_G – Corrente de fuga na porta/gate
 k – Permitividade ou constante dielétrica
 L – Comprimento do canal de condução de um transístor
 S – Variação na região sub-limiar de funcionamento (*subthreshold slope*)
 V_{DS} – Tensão entre a fonte e o dreno
 V_{FB} – Tensão de banda plana (*Flat Band Voltage*)
 V_{GS} – Tensão entre a fonte e a porta
 V_T – Tensão limiar de funcionamento (*Threshold Voltage*)
 W – Largura do canal de condução de um transístor
 χ – Afinidade electrónica do semicondutor



Capítulo 1 - Introdução

1.1 Enquadramento

A electrónica transparente é actualmente uma das tecnologias mais promissoras, bem diferente da tradicional electrónica à base de silício, permitindo a existência de áreas de aplicação inovadoras e de elevado interesse. A viabilidade desta tecnologia depende fortemente do desempenho, reprodutibilidade, fiabilidade e custo dos transístores transparentes, sendo estes os componentes-chave na maioria dos circuitos eletrónicos modernos.

Os circuitos electrónicos integram constantemente uma maior densidade de transístores cada vez menores com o objectivo de alcançar elevados desempenhos, aumentar funcionalidades e capacidade de integração e reduzir custos. Acresce ainda a evolução da electrónica flexível, que requer o uso de métodos de produção a baixa temperatura. As reduzidas dimensões dos transístores acarretam problemas tecnológicos para a indústria de semicondutores no entanto, o desempenho dos TFTs está mais dependente da camada dieléctrica, para as mesmas dimensões. As dimensões reduzidas dos dispositivos implicam que a espessura do dieléctrico de porta diminua também, contudo, quando esta atinge valores extremamente pequenos, a fiabilidade e o desempenho dos dispositivos é afectada. A isto acresce a existência de defeitos na interface entre os dois materiais, bem como no próprio dieléctrico. Estes factores condicionam negativamente o desempenho do dispositivo, afectando, por exemplo, a mobilidade de efeito de campo, a corrente no estado *off* e a estabilidade [1].

A lei de Moore, definida como a duplicação da capacidade de integração a cada 18 meses, depende fortemente dos materiais constituintes dos transístores. No entanto, o elevado custo desta tecnologia (por envolver vários processos de fotolitografia e de deposição em vácuo) tem permanecido relativamente estático nas últimas três décadas. Desta forma, houve a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para responder às exigências da electrónica flexível e de baixo custo, como por exemplo as tecnologias de impressão. A electrónica impressa é hoje uma tecnologia emergente que tem feito um progresso impressionante, especialmente nos últimos 10 anos. Os métodos de revestimento por processos de solução mais utilizados são: spin-coating; impressão (jacto de tinta) e a deposição por banho químico. Estes métodos focaram-se na utilização de acetatos de metal, que requerem temperaturas geralmente superiores a 400 °C para completar a decomposição dos precursores e evitar contaminações indesejáveis, o que é incompatível com a utilização de substratos poliméricos [2]. Neste contexto, desenvolveu-se o processo de síntese por combustão em solução. A principal vantagem desta técnica é a possibilidade de efectuar as reacções químicas a uma temperatura muito mais baixa uma vez que o precursor é optimizado para a auto-combustão, uma reacção que gera calor devido à sua natureza exotérmica.

1.2 Objectivos

Este trabalho insere-se no âmbito do projecto europeu POINTS (*Printable Organic-Inorganic Transparent Semiconductor Devices*, <http://www.points-fp7.eu/>) desenvolvido no grupo de Materiais para a Electrónica, Optoelectrónica e Nanotecnologias (MEON) nos centros de investigação CENIMAT|I3N e CEMOP.

Neste trabalho pretende-se estudar a síntese em solução por auto-combustão de filmes finos de óxido de alumínio (Al_2O_3) e sua aplicação a TFTs de óxidos semicondutores transparentes. A influência do efeito da temperatura de síntese de Al_2O_3 bem como da espessura deste isolante (variando a quantidade de camadas)

nas propriedades finais de dispositivos serão avaliadas. Dispositivos com isolante otimizado serão depois integrados em TFTs com diversos óxidos semicondutores desenvolvidos no grupo de investigação do CENIMAT, nomeadamente óxido de gálio-índio-zinco (GIZO) produzido por pulverização catódica e óxido de zinco-estanho (ZTO) produzido por pulverização catódica e por solução. Será dado especial ênfase à caracterização eléctrica das interfaces isolante/semicondutor, mediante medidas de capacidade-tensão (CV) e capacidade-frequência (Cf) em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS).

1.3 Dielétricos de alta constante dielétrica, k

O desempenho dos transistores de efeito de campo depende das características dos materiais que os constituem, onde se destaca a camada isolante utilizada como dielétrico de porta.

Na tecnologia de silício cristalino, usa-se SiO_2 crescido termicamente como dielétrico, representando uma interface quase perfeita já que a camada não é depositada, mas produzida pela reacção entre o oxigénio e o silício, com a densidade de estados de interface resultante na ordem de 10^{10} cm^{-2} . No entanto, este isolante apresenta limitações para espessuras reduzidas ($< 1 \text{ nm}$), em particular um intenso aumento da corrente de fuga no eléctrodo de porta (gate, I_G) devido a efeitos de tunelamento quântico. Uma das possibilidades para ultrapassar esta limitação envolve o uso de materiais dielétricos com elevada constante dielétrica k , mantendo a mesma capacidade por unidade de área para espessuras superiores, de modo a reduzir a densidade de corrente que o atravessa [3].

Destaca-se, assim, a importância da utilização de dielétricos de elevada constante dielétrica (k). No entanto, isto acarreta desvantagens, em particular o aumento das capacitâncias parasitas e hiato energético (E_G , bandgap) inferior, uma vez que para a maior parte dos óxidos metálicos dielétricos E_G é inversamente proporcional a k [3]. Uma vasta gama de óxidos com diversas propriedades (magnéticas, eléctricas, mecânicas, ópticas, entre outras) tem sido desenvolvida, sendo possível controlar a composição e estrutura desejada [4].

1.3.1 Óxido de alumínio, Al_2O_3

Diversos estudos têm sido realizados sobre os óxidos metálicos com elevada constante dielétrica. A característica fundamental de um dielétrico é a sua capacidade de isolamento eléctrico sendo, para isso, necessário possuírem um elevado hiato energético. Para os dielétricos de elevado k , o limite mínimo de hiato energético situa-se nos 4 eV, o que implica constantes dielétricas abaixo dos 30 [1]. A Figura 1.1 apresenta a relação entre o hiato energético e a permitividade para diferentes materiais dielétricos.

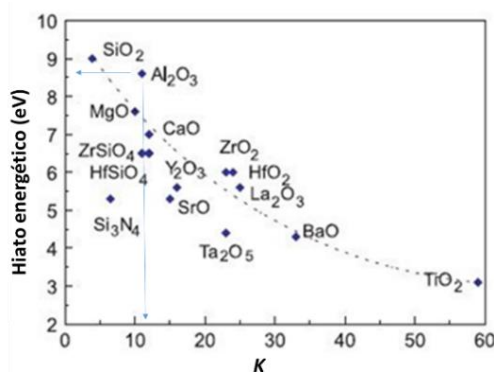


Figura 1.1 – Relação entre o hiato energético e a constante dielétrica para diferentes materiais considerados como dielétricos de alta permitividade. Adaptado de [5].

Os óxidos tradicionalmente utilizados como camada isolante são: SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , HfO_2 , entre outros. Apesar de cada um destes materiais possuir vantagens específicas para aplicações em opto e microelectrónica, o óxido de alumínio (Al_2O_3) torna-se particularmente interessante, dado combinar um hiato energético elevado (≈ 9 eV) com uma constante dieléctrica também ela relativamente elevada (≈ 9 -10). Este óxido satisfaz grande parte dos requisitos para um dieléctrico de porta ideal: estabilidade cinética e termodinâmica, boa interface com o silício e estrutura amorfa em condições de interesse. É um óxido anfotérico e um isolador eléctrico, mas tem uma condutividade térmica relativamente elevada ($30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [4].

1.3.2 Óxido de alumínio por auto-combustão

Os materiais mais promissores como dieléctricos alternativos são os óxidos metálicos. Nesta perspectiva, o processo de síntese por combustão em solução é particularmente interessante para o desenvolvimento de dieléctricos adequados.

Neste projecto, aborda-se um novo método de produção de filmes finos de óxidos isolantes de Al_2O_3 tirando partido da síntese por combustão.

O processo de síntese por combustão em solução está a tornar-se um dos métodos mais populares para a preparação de uma grande variedade de materiais. É um processo simples, rápido e versátil, que permite a síntese eficaz de uma variedade de materiais de tamanho nanométrico. Este processo envolve uma reacção auto-sustentada numa solução homogénea de diferentes agentes oxidantes (por exemplo, nitratos de metais) e combustíveis (ureia, glicina, entre outros) [6]. Esta mistura redox¹ inflama mediante aquecimento a uma determinada temperatura, normalmente abaixo de 500°C , iniciando uma reacção exotérmica de auto-propagação que sustenta as altas temperaturas durante um período de tempo suficiente para decompor toda a matéria [7]. A Figura 1.2 mostra relação entre a energia necessária para uma reacção convencional relativamente a uma reacção por auto-combustão.

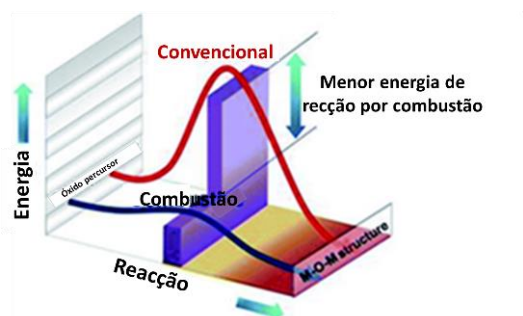


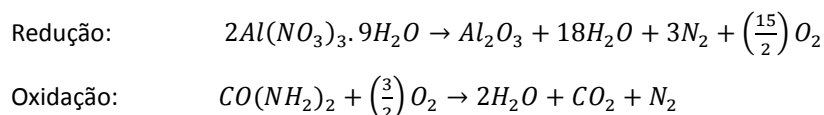
Figura 1.2 – Comparação entre a energia necessária para uma reacção convencional relativamente a uma reacção por combustão. Adaptado de [8].

O combustível é um componente importante para a preparação de óxidos através da síntese por combustão, sendo a ureia e a glicina os mais utilizados para a produção de óxidos uniformes e com estequiometria controlada [4, 9]. O combustível é a substância capaz de decompor as ligações de C-H (ganha electrões), que durante a combustão permite a formação de CO_2 e H_2O e a libertação de calor. O oxidante ajuda a queima fornecendo oxigénio (perde electrões). A reacção química exotérmica é mais favorável quando o combustível e o oxidante se encontram em proporção estequiométrica [4, 10].

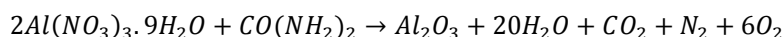
A vantagem da glicina e da ureia é a possibilidade de formarem complexos estáveis com iões metálicos para aumentar a solubilidade e evitar a precipitação selectiva dos iões de metal durante a remoção de água [11]. A ureia ($CO(NH_2)_2$) é um combustível interessante por originar a formação de pós de tamanho nanométrico e actuar como agente complexante para iões metálicos, porque contém dois grupos amina ($(NH_2)_2$) localizados nos extremos da sua estrutura química.

Os nitratos são escolhidos como precursores metálicos, fundamentais para o processo de combustão, por disponibilizarem iões metálicos, mas também por apresentarem grande solubilidade em água, permitindo uma maior homogeneidade. A maioria dos óxidos sintetizados por combustão pode ser obtida através da combinação de um nitrato metálico e um combustível. Os grupos (NO_3) atuam como agente oxidante [10].

A síntese por combustão em solução de Al_2O_3 , utilizando como precursor $Al(NO_3)_3$ e ureia ($CO(NH_2)_2$), segue o equilíbrio entre a reacção de decomposição de nitrato de alumínio e a reacção de oxidação da ureia [4, 7, 9, 11]:



A reacção global é dada pela combinação da reacção de redução e oxidação:



H_2O , CO_2 e N_2 são os produtos gasosos formados na reacção de combustão.

A química da reacção redox é determinante para a termodinâmica da formação de óxido, ou seja, a natureza dos reagentes e da razão combustível/oxidante (ϕ). De acordo com o método de Jain [12], a relação entre a estequiometria redox e a razão molar dos reagentes pode ser determinada pela valência dos reagentes redutores/oxidantes (RV/OV):

$$\phi = \frac{RV}{OV} n \quad (1.1)$$

Onde n é o número de moles de combustível por mole de oxidante.

A composição estequiométrica ideal de mistura redox é obtida quando não é necessário nenhum oxigénio molecular para que a reacção seja completa, isto é, $\phi = 1$. Quando $\phi < 1$ a mistura redox está sob um regime pobre em combustível resultando na produção de oxigénio molecular. Por outro lado, quando $\phi > 1$ a mistura redox está sob condições ricas em combustível, o que requer oxigénio molecular para converter totalmente o combustível [7, 12].

A valência² redutora da ureia é +6 e a valência oxidante do nitrato de alumínio é -15, como calculado pelo método de Jain. Neste método, metais, carbono e hidrogénio são considerados como elementos redutores, por outro lado, o oxigénio e o azoto são considerados como elementos oxidantes com valência -2 e 0, respectivamente [7, 12].

Tabela 1.1 – Valência dos elementos constituintes da ureia e nitrato de alumínio.

Elementos:	<i>Al</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>
Valência Redutora	+3	+4	+1	-	-
Valência Oxidante	-	-	-	-2	0

Valência dos reagentes oxidantes, OV					
<i>Al(NO₃)₃</i> *	3 + (3 x 0) + (-2) x 3 x 3				= -15

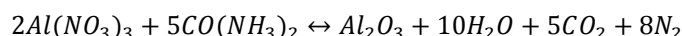
Valência dos reagentes redutores, RV					
<i>CO(NH₂)₂</i>	4 - 2 + (2 x 0) + 2 x 2 x 1				= +6

*Água de hidratação não afeta a valência total do composto.

Consequentemente são necessários 2,5 moles de ureia por cada mole de nitrato de alumínio, para garantir estequiometria da reacção redox.

$$\phi = \frac{RV}{OV} n = \frac{15}{6} n = 1 \Leftrightarrow n = \frac{5}{2} \Leftrightarrow n_{CO(NH_2)_2} = 2,5 \times n_{Al(NO_3)_3} \quad (1.2)$$

Pode reescrever-se a reacção global como:



¹As reacções redox são reacções de transferência de electrões. Para que ocorra uma reacção redox, no sistema, deve haver uma espécie que ceda electrões e outra espécie que os aceite:

- redutor: espécie química que tende a ceder electrões;
- oxidante: espécie química que tende a captar electrões.

Quando uma espécie química redutora cede electrões ao meio converte-se numa espécie oxidada; oxida-se. Analogamente, quando uma espécie capta electrões do meio converte-se numa espécie reduzida; reduz-se.

²A valência dos compostos obtém-se através da soma das valências dos elementos que lhe dão origem. A camada de valência de um elemento é determinada pela distribuição electrónica dos átomos por níveis de energia, ou seja, a forma como os electrões se organizam em torno do núcleo de um átomo. Os electrões de valência são aqueles que se situam no nível mais externo de cada átomo, sendo os responsáveis pelas ligações químicas, esta capacidade é medida pelo número de electrões que um átomo pode receber, doar ou partilhar. De seguida apresentam-se as distribuições electrónicas dos elementos constituintes da ureia e nitrato de alumínio. [13]

Elemento	Z	Distribuição electrónica (no estado neutro)
Al	13	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹
C	6	1s ² 2s ² 2p ²
H	1	1s ¹
O	8	1s ² 2s ² 2p ⁴
N	7	1s ² 2s ² 2p ³

1.4 Revisão da literatura

O processo de síntese por combustão em solução permite a impressão de filmes finos de alto desempenho para aplicações em electrónica de baixo custo. No entanto, a maioria dos esforços de investigação têm-se centrado no desenvolvimento de semicondutores, descurando o desenvolvimento de dieléctricos adequados para estas aplicações. Esta técnica é amplamente utilizada para preparar materiais óxidos para uma variedade de aplicações: no campo da eletrocatalise e de energia, foi publicado um elevado número de documentos sobre a preparação de materiais para as células de combustível, super-condensadores, baterias e células solares sensibilizadas por corante [14].

Recentemente, verificou-se um importante avanço em processos de produção de óxidos semicondutores por solução [15, 16]. A sua aplicação em TFTs demonstrou resultados impressionantes, comparáveis aos de dispositivos obtidos por técnicas físicas [2].

Isolantes de óxidos metálicos com alto k mostraram alto desempenho para aplicação em TFTs com semicondutores de óxidos metálicos [3, 17]. Neste contexto, foram relatados vários processos de produção de dieléctricos de alto k , por reacções de sol-gel ou hidrólise.

Foram produzidos filmes finos de sódio beta-alumina por processo sol-gel, para uso como dieléctrico em transistores com semicondutores à base de óxido de zinco depositados por solução. Os filmes de sódio beta-alumina foram depositados por spin-coating e posteriormente submetidos a uma temperatura de 830°C para a completa cristalização [18]. Reportou-se, ainda a produção HfO_2 e de AlOx com etilenoglicol [19, 20]. Filmes finos, homogêneos e amorfos, altamente transparentes de óxido de alumínio (Al_2O_3), foram obtidos por um processo sol-gel não aquoso, com álcool n-butílico como solvente, sec-butóxido de alumínio como precursor e acetil-acetona como agente quelante (para diminuir a reactividade do precursor). Estes filmes foram depositados por spin-coating em substrato de silício, sendo necessário um tratamento térmico de 500 °C para obter as características desejadas. Óxidos de alumínio, sintetizados por este método foram usadas com sucesso como uma camada de protecção para as partículas sensíveis à humidade, tais como sulfuretos [21].

Contudo, estes resultados mostraram ser dependentes de altas temperaturas de processo para a completa degradação da carga orgânica. Uma diminuição da temperatura de decomposição pode ser conseguida através do uso de soluções aquosas livres de grupos orgânicos. Neste contexto, a síntese por combustão em solução mostra ser vantajosa para diversas aplicações, visto que pode ser aplicada a qualquer ião metálico para produzir o óxido desejado [14, 7, 11, 22].

Foram já publicados métodos para a produção de In_2O_3 por solução com baixas temperaturas de recozimento tirando partido da auto-geração de energia por combustão química. A reacção redox por combustão foi aplicada a óxidos, com acetilacetona ou ureia como um combustível e nitratos de metais como oxidantes, num solvente orgânico (2-metoxietanol) [15].

Um método de fabricação de AlO_x por solução e a sua aplicação a TFTs já foi relatado. A camada de AlO_x , depositada por spin-casting e recozida a 300 °C, mostra boas características isolantes com uma constante dieléctrica de 6,3. A solução de óxido de alumínio foi preparada usando cloreto de alumínio (AlCl_3) num solvente misto de acetonitrilo e etilenoglicol [23].

1.5 Condensador de placas paralelas

Os condensadores [24] são componentes de circuitos usados para armazenar energia eléctrica acumulando um desequilíbrio interno de cargas eléctricas. Estes dispositivos apresentam variações de forma e tamanho mas a configuração básica é de dois condutores, aos quais se dá o nome de placas (independentemente da forma), que transportam cargas iguais, mas opostas. Os condensadores têm inúmeras aplicações em electrónica, alguns exemplos incluem o armazenamento de energia potencial eléctrica atrasando variações de tensão quando combinada com resistências, filtração de sinais de frequência indesejados, circuitos ressonantes e divisores de tensão dependentes e independentes da frequência quando combinado com resistências.

Um condensador de placas paralelas é formado por duas placas paralelas condutoras de área A separadas por uma distância d . Quando o condensador está carregado as placas contêm cargas com o mesmo valor absoluto mas sinais opostos, $+q$ e $-q$. Quando se refere a carga de um condensador fala-se de q (o valor absoluto da carga de uma das placas) uma vez que a carga total é sempre zero. As placas feitas de material condutor são superfícies equipotenciais, além disso existe uma diferença de potencial entre as duas placas. A carga q e a diferença de potencial V de um condensador são proporcionais [25]:

$$q = CV \quad (1.3)$$

A contante C é designada por capacidade expressa em Farads (F), este valor depende da geometria das placas mas não depende da carga nem da diferença de potencial. Esta grandeza é uma medida da quantidade de carga que precisa ser acumulada nas placas para produzir uma determinada diferença de potencial entre elas: quanto maior a capacidade maior a carga necessária. A Figura 1.3 mostra um condensador de placas paralelas com um material dieléctrico com espessura d entre as placas.

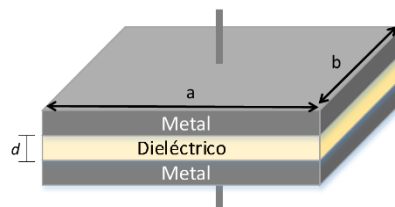


Figura 1.3 – Esquema de um condensador de placas paralelas de área $A = a \times b$ com um material dieléctrico entre elas.

Quando o espaço entre as placas de um condensador é preenchido com um material isolante, dieléctrico, a capacidade é multiplicada por um factor k , designado por constante dieléctrica do material isolante. Outro efeito da introdução de um dieléctrico é limitar a diferença de potencial que pode ser aplicada entre as placas a um valor V_{max} , designado por potencial de ruptura. Quando esse valor é excedido o dieléctrico sofre um processo conhecido como ruptura e passa a permitir a passagem de cargas de uma placa para a outra. A todo o material dieléctrico pode ser atribuída uma rigidez dieléctrica, que corresponde ao máximo valor do campo eléctrico que o material tolera sem que ocorra o processo de ruptura. Faraday definiu que a capacidade de qualquer condensador de placas paralelas é descrita pela equação (1.4), onde A é a área das placas, d a distância entre elas (espessura do dieléctrico) e k a constante dieléctrica do material isolante [24]:

$$C = k\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.4)$$

A permissividade do vácuo é $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} = 8.85 \text{ pF/m}$.

1.5.1 Uma visão atómica dos dieléctricos

Quando se submete um dieléctrico a um campo eléctrico existem duas possibilidades dependendo do tipo de molécula [24]:

- Dieléctricos polares: as moléculas de alguns dieléctricos, como a água, possuem momentos dipolares eléctricos permanentes. Nestes materiais os dipolos eléctricos tendem a alinhar-se com um campo eléctrico externo. Devido à agitação térmica, o alinhamento não é perfeito, mas tende a aumentar com o campo eléctrico (ou quando a temperatura diminui já que nesse caso a agitação térmica é menor). O alinhamento dos dipolos eléctricos produz um campo eléctrico no sentido oposto ao do campo aplicado e com um módulo geralmente menor que este.
- Dieléctricos apolares: mesmo que não possuam momentos dipolares eléctricos permanentes, a moléculas adquirem momentos dipolares por indução quando são submetidas a um campo externo, isto acontece porque o campo eléctrico externo tende a “esticar” as moléculas, deslocando ligeiramente o centro das cargas negativas relativamente ao centro das cargas positivas.

A Figura 1.4 esquematiza o arranjo molecular de um dieléctrico, num condensador de placas paralelas, quando sujeito a um campo eléctrico externo.

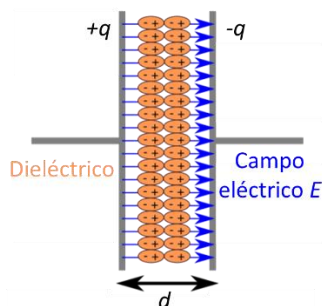


Figura 1.4 – Arranjo molecular de um dieléctrico quando sujeito a um campo eléctrico externo. Adaptado de [26].

Tanto o campo produzido pelas cargas superficiais dos dipolos induzidos nas moléculas apolares como o campo eléctrico produzido pelos dipolos permanentes das moléculas polares apontam no sentido oposto ao do campo aplicado. Assim, tanto os dieléctricos polares como os apolares enfraquecem o campo eléctrico entre as placas de um condensador [24].

1.5.2 Princípios básicos de um condensador MIS

Uma estrutura MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) é formada essencialmente por um substrato semiconductor seguido de uma camada dieléctrica, tipicamente um óxido, entre o semiconductor e um contacto metálico (eléctrodo superior). Uma segunda camada de metal, depositada na parte de trás do semiconductor, forma um contacto óhmico (eléctrodo inferior). Os eléctrodos inferior e superior são as duas

placas do condensador em que a área do último define a área do condensador. A propriedade mais importante do condensador MIS é que a sua capacidade varia com a tensão DC aplicada devido à presença de um semiconductor. A obtenção do valor da capacidade de uma estrutura deste tipo implica a caracterização por curvas de capacidade-tensão, esta medição CV envolve a aplicação de tensões de polarização DC nos terminais do condensador ao mesmo tempo que se fazem as medições com um sinal AC.

Desta forma, a capacidade é dada pela variação de carga em função do sinal AC para cada valor do sinal DC aplicado, de acordo com a equação (1.5). [74]

$$C = \frac{dQ_m}{dV_g} \quad (1.5)$$

Onde C é a capacidade expressa em F/cm², Q_m é a densidade de carga no metal expressa em C/cm² e V_g é a tensão aplicada expressa em V.

A tensão aplicada no condensador divide-se entre o óxido isolante e o semiconductor, sendo V_{ox} a tensão no óxido e V_{sc} a tensão no semiconductor. Assim, a capacidade total de uma estrutura MIS é equivalente à associação em série entre a capacidade do óxido, C_{ox} , e do semiconductor, C_{sc} , sendo esta variável com a tensão aplicada. A capacidade total da estrutura, C_t , é definida pela equação (1.6).

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}} \quad (1.6)$$

Como resultado, os modos de operação de um condensador deste tipo são função da tensão aplicada, de acordo com a Figura 1.5.

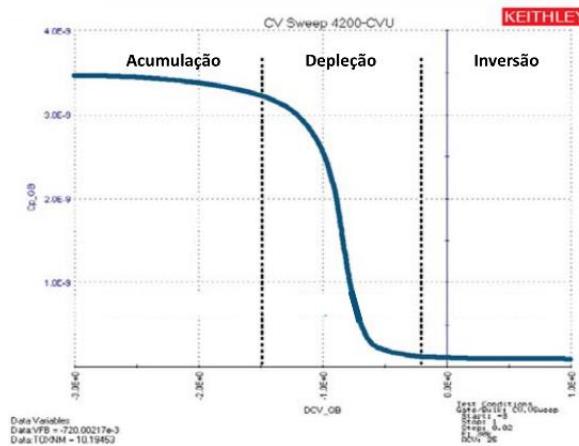


Figura 1.5 – Exemplo de um gráfico CV de alta frequência para um semiconductor do tipo p.

Se não for aplicada qualquer tensão a diferença entre a função de trabalho do metal e do semiconductor é idealmente zero, neste caso o diagrama de bandas de energia é plano (condição de banda plana: V_{FB} - flat band voltage). A tensão de banda plana é assim definida pela diferença do nível de Fermi nos dois terminais do condensador:

$$V_{FB} = \phi_m - \phi_s \quad (1.7)$$

As únicas cargas que existem na estrutura são as que se encontram no semicondutor e as que existem no eléctrodo depositado sobre o isolante, na mesma quantidade e sinal oposto. Não há transporte de cargas através do isolante, diz-se que tem resistividade infinita. [1]

A figura 1.6 mostra um diagrama de bandas de energia para uma estrutura do tipo MIS ideal, na condição de banda plana, com um semicondutor do tipo p.

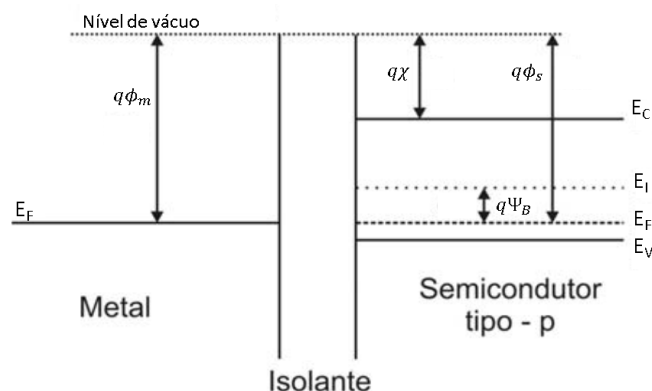


Figura 1.6 – Diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS ideal na condição de banda plana, com semicondutor do tipo p [1].

O diagrama de banda plana é o mais simples entre os diagramas de banda de energia, é assim designado pelo facto de que o diagrama de banda de energia do semicondutor é plano, o que implica que não existe movimento de carga no semicondutor. No diagrama está representada a função de trabalho do eléctrodo superior ϕ_m e do semicondutor ϕ_s , e a afinidade electrónica χ do semicondutor.

Quando é aplicada uma tensão de varrimento DC no eléctrodo superior, consideram-se três gamas de tensões de polarização diferentes: a primeira abaixo da tensão V_{FB} , a segunda entre V_{FB} e V_T (tensão limiar) e por último uma tensão superior a V_T . Estes regimes de operação são designados por acumulação, depleção e inversão (para semicondutores óxidos não ocorre inversão), respectivamente.

Regime de acumulação

Sem tensão aplicada, um semicondutor do tipo p tem buracos, ou portadores maioritários, na banda de valência. Quando a estrutura MIS é directamente polarizada, ou seja é aplicada uma tensão negativa entre o eléctrodo superior e o semicondutor, provoca o aparecimento de mais buracos na banda de valência na interface isolante-semicondutor. Isto acontece porque a carga negativa do metal provoca uma carga positiva igual a acumular-se na interface entre o semicondutor e o isolante, faz com que ocorra a acumulação de buracos nesta interface. Esta região designa-se por acumulação.

Para um condensador MIS com semicondutor do tipo p, a capacidade do dieléctrico é medida na região de forte acumulação, isto acontece porque nesta zona a tensão é negativa o suficiente para que a capacidade seja essencialmente constante, sendo a capacidade do semicondutor infinita e a curva CV quase plana. Nestas circunstâncias, a equação (1.5) pode ser simplificada e a capacidade total passa a ser a capacidade do óxido. É também nesta zona que a espessura do isolante pode ser calculada a partir da sua capacidade. No entanto, para um isolante muito fino, a inclinação da curva CV pode não ficar plana na região de acumulação, provocando uma medida da capacidade diferente do valor efectivo [1, 27].

Região de depleção

Quando uma tensão positiva é aplicada entre os eléctrodos do condensador, os portadores maioritários são repelidos da interface isolante-semicondutor. Este estado do semicondutor é chamado de depleção porque a superfície do semicondutor está esgotada de portadores maioritários. A capacidade total medida, sendo a soma em série da capacidade do óxido e do semicondutor, varia com a tensão aplicada e, como resultado, na região de depleção a capacidade medida diminui. Como a tensão no eléctrodo superior aumenta, a região de depleção afasta-se deste, incrementando a espessura efectiva do dieléctrico, reduzindo assim a capacidade [1, 27].

Região de inversão

A tensão positiva no eléctrodo superior gera pares electrão-lacuna e atrai electrões (os portadores minoritários) em direcção ao contacto. Novamente, uma vez que o óxido é um bom isolador, os portadores minoritários acumulam-se na interface óxido-substrato. A camada de portadores minoritários é chamada de camada de inversão porque a polaridade do transportador é invertida.

Acima de um certo valor de tensão positiva (tensão limiar, V_T), a maioria dos portadores minoritários disponíveis estão na camada de inversão, o aumento da tensão no contacto não deplete ainda mais o semicondutor. Isto é, a região de depleção atinge uma profundidade máxima.

Uma vez que a região de depleção atinge uma profundidade máxima, a capacidade medida em alta frequência é a capacidade do óxido em série com a capacidade máxima de depleção. Esta capacidade é muitas vezes referida como capacidade mínima, com uma inclinação da curva CV quase plana [1, 27].

1.6 Transístores de filme fino – TFT

Um transístor de filme fino (TFT) é um tipo específico de transístor de efeito de campo (FET – Field Effect Transistor). É essencialmente um dispositivo semicondutor com três terminais, onde o fluxo da corrente lateral entre dois eléctrodos é controlado por um campo eléctrico vertical, aplicado a outro eléctrodo [28].

Desde a criação do conceito de transístores de filme fino até à sua produção houve um intervalo de cerca de 30 anos, devido à necessidade de existência de materiais e tecnologias adequados. O princípio básico de um transístor de efeito de campo (FET, hoje conhecido como JFET – FET de junção) foi proposto pela primeira vez por Julius Edgar Lilienfeld nos EUA em 1925 e patenteado em 1930. Lilienfeld pretendia controlar a condutividade de um semicondutor por um campo eléctrico externo. No entanto, devido a limitações tecnológicas, o primeiro transístor funcional só foi demonstrado em 1962 por Weimer, que usou filmes finos policristalinos de sulfureto de cádmio depositados sobre substratos de vidro [29].

Desde então estes dispositivos têm sofrido inúmeras evoluções, principalmente nos últimos anos. Actualmente, os transístores de filme fino são largamente utilizados na maioria dos equipamentos electrónicos (computadores, televisões, câmaras fotográficas e de vídeo, entre outros), mas destaca-se a sua utilização em mostradores de cristal líquido (LCDs – liquid crystal displays) onde desempenham um papel fundamental no controlo do funcionamento de cada *pixel* da imagem

Ao longo do seu desenvolvimento os TFTs têm-se dividido em várias categorias, das quais se destacam a tecnologia de silício amorfo, de silício policristalino e de materiais orgânicos. Cada uma destas categorias apresenta vantagens e maior aplicabilidade a determinadas áreas da electrónica. Recentemente, com vista a aplicações para electrónica transparente, foi desenvolvida a tecnologia de TFTs de óxidos semicondutores. Estes conseguem conjugar a excelente uniformidade em grandes áreas da tecnologia de silício amorfo com

um desempenho eléctrico próximo do silício policristalino, permitindo ao mesmo tempo as reduzidas temperaturas de processamento (inclusive temperatura ambiente), características dos materiais orgânicos. Permitem ainda a obtenção de estruturas totalmente transparentes (se conjugados com eléctrodos baseados em óxidos condutores) e uma grande flexibilidade no controlo das propriedades eléctricas e ópticas, dado que estas dependem da composição química dos materiais constituintes [75].

1.6.1 Constituição de um TFT

Um TFT é composto pela deposição de filmes finos das suas camadas constituintes (com propriedades isolantes, semicondutoras ou condutoras) sobre um substrato, normalmente de vidro ou polímero.

- o eléctrodo de porta (*gate*), no qual se aplica um campo eléctrico vertical;
- o dieléctrico, camada isolante entre o canal semicondutor e o eléctrodo de porta;
- o semicondutor, camada activa onde se forma o canal por onde passa uma corrente eléctrica lateral;
- os eléctrodos fonte e dreno (*source* e *drain*), eléctrodos aos quais se aplica o campo eléctrico lateral, de forma a promover a passagem de corrente eléctrica entre eles, formando o canal de condução.

Destaca-se ainda a possibilidade de usar o silício como substrato que, neste caso, actua como eléctrodo de porta numa configuração *Staggered bottom-gate*. Este tipo de dispositivos são simétricos, pelo que os seus terminais de fonte e dreno podem ser trocados sem alterações nas suas características.

A região do canal, por onde flui a corrente lateral, tem um comprimento L e uma largura W , de acordo com a Figura 1.7.

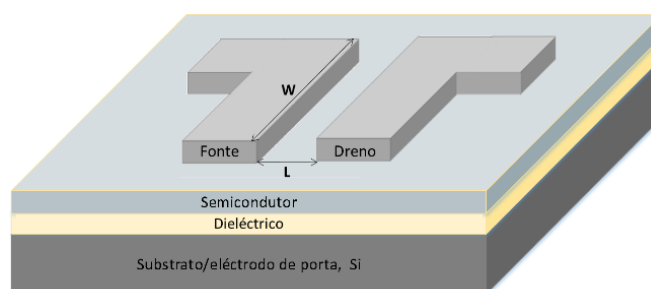


Figura 1.7 – Esquema de um transistor de filme fino onde se evidenciam as suas camadas constituintes.

Existem diversas configurações possíveis para a estrutura dos TFTs (Figura 1.8) que essencialmente diferem entre si na posição do eléctrodo de porta em relação aos eléctrodos fonte e dreno e na ordem de deposição das camadas.

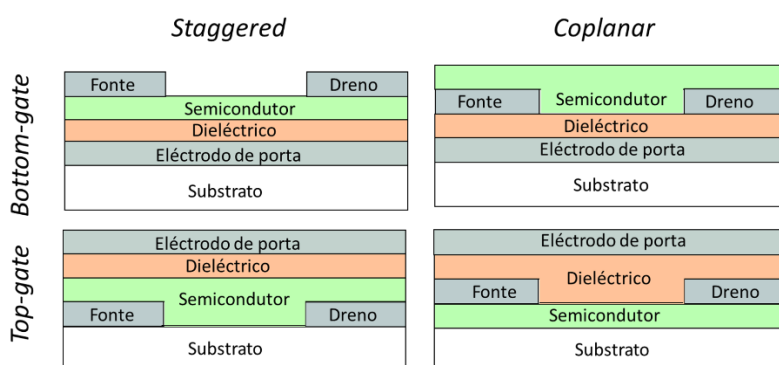


Figura 1.8 – Representação das estruturas típicas de TFTs.

1.6.2 Princípio de funcionamento de um transistor de efeito de campo

O princípio de funcionamento destes dispositivos baseia-se na modulação da corrente eléctrica que passa entre a fonte e o dreno (I_{DS}), através da diferença de potencial aplicada entre a fonte e o eléctrodo de porta (V_{GS}) [30]. Nestes dispositivos a corrente está associada ao transporte por condução de um único tipo de portadores de carga na região do semiconductor, podendo estes ser electrões ou lacunas conforme o semiconductor seja do tipo n ou p, respectivamente.

Este fenómeno, designado por efeito de campo, baseia-se na injeção capacitiva de portadores de carga livres, próximo da interface dieléctrico/semiconductor, devido à existência de um condensador de placas paralelas formado pelo eléctrodo de porta, dieléctrico e semiconductor [3]. O funcionamento ideal de um TFT pode ser descrito pelo diagrama de bandas de um condensador deste tipo, mediante a aplicação de diferentes tensões no eléctrodo de porta (V_G) [3].

Quando um potencial positivo é aplicado no eléctrodo inferior (semiconductor), os electrões derivam do eléctrodo superior na direcção do inferior. O número de electrões livre no semiconductor é consideravelmente menor quando comparado com o número de electrões injectados pela aplicação de uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos. Esta tensão pode resultar na modulação da condutividade do semiconductor em várias ordens de grandeza [28].

Sem qualquer tensão aplicada ao eléctrodo de porta de um TFT, os portadores minoritários apresentam uma distribuição uniforme no semiconductor. A condutividade na camada semicondutora é reduzida se apresentar baixa densidade de portadores de carga, que se traduz numa reduzida corrente entre a fonte e o dreno (I_{DS}) resultante da aplicação de um campo eléctrico entre estes eléctrodos. Neste caso, o TFT encontra-se no estado desligado, sendo a corrente resultante designada por I_{DSoff} [28, 31].

Para que o TFT passe para o estado ligado é necessário polarizar o eléctrodo de porta com uma tensão, V_{GS} , para a qual um número suficiente de electrões móveis se acumulam na região do canal para formar um canal de condução. Este valor de V_{GS} passa a ser designado por V_T e define-se como a tensão limiar de funcionamento (valor crítico de tensão a aplicar na porta para a formação do canal) [30]. Nesta situação, o campo eléctrico induzido provoca uma acumulação de portadores de carga junto à interface semiconductor-dieléctrico, o que origina uma densidade de portadores maior relativamente a outras zonas do semiconductor. Desta forma, a condutividade da camada semicondutora é modulada pela tensão aplicada na porta (V_{GS}). O campo eléctrico entre os eléctrodos fonte e dreno provoca o aparecimento de um canal por onde fluem as cargas. Nesta situação, a corrente entre a fonte e o dreno é designada por I_{DSon} [28]. A corrente entre a fonte e o dreno, I_{DS} , é maior quanto menor (mais negativa) for a tensão aplicada na porta, uma vez que aumenta o fluxo de portadores de carga para a interface semiconductor-dieléctrico.

1.6.3 Modos de funcionamento de um TFT

Os TFTs apresentam dois regimes distintos de funcionamento, consoante a tensão aplicada entre a fonte e o dreno (V_{DS}). Quando as tensões entre estes dois eléctrodos são muito pequenas, a corrente entre eles (I_{DS}) aumenta linearmente com a tensão (tal como acontece numa condução óhmica), estando o transistor no regime linear de funcionamento. O transistor encontra-se na região de saturação quando I_{DS} se mantém constante com o aumento de V_{DS} [28]. Para que se verifiquem estes regimes de funcionamento, a tensão aplicada ao eléctrodo de porta, V_{GS} , deve ser superior à tensão de abertura do canal, V_T , caso contrário o TFT estaria no estado desligado por não haver formação de canal [28, 30].

Regime linear

Considere-se uma estrutura *staggered bottom-gate* de um TFT, sem qualquer tensão aplicada não há formação de canal e por consequência não haverá condução entre os eléctrodos fonte e dreno. Quando é aplicada uma tensão $V_{GS} > 0$ na porta, há um campo eléctrico dirigido da superfície do dieléctrico para o semiconductor, dando origem à acumulação de carga negativa (portadores móveis – electrões, no caso de semiconductor tipo n) no substrato, próximo da interface dieléctrico-semiconductor. A acumulação de electrões junto à interface dá origem a um canal de condutividade elevada. A aplicação do campo longitudinal através de V_{DS} dá origem a uma corrente I_{DS} [1, 28]:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_i \cdot \mu_{FE} \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (1.8)$$

O termo C_i representa a capacidade por unidade de área do dieléctrico de porta, W a largura e L o comprimento do canal, e μ_{FE} a mobilidade de efeito de campo. Quando $V_{DS} \ll V_{GS}$ a equação (1.8) pode ser simplificada [1, 30]:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_i \cdot \mu_{FE} (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (1.9)$$

Se V_T for positivo o TFT funciona em modo de acumulação, a corrente I_{DS} é nula enquanto $V_{GS} < V_T$. Para valores negativos de V_T o TFT funciona em modo de depleção para $V_{GS} = 0$, sendo necessário que se verifique a condição $V_{GS} = -V_T$ para reduzir a condutividade a zero [28, 30].

Pela equação (1.9) verifica-se que para um valor fixo de V_{GS} , I_{DS} é função linear de V_{DS} e atinge um máximo para $V_{DS} = V_{GS} - V_T$. A tensão limiar de funcionamento (V_T) e a mobilidade de efeito de campo (μ_{FE}) são obtidas através da condutância (g_d) ou da transcondutância (g_m) [1, 30].

$$g_d = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} \right|_{V_{GS}=cte} = \frac{W}{L} C_i \cdot \mu_{FE} (V_{GS} - V_T) \quad (1.10)$$

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}=cte} = \frac{W}{L} C_i \cdot \mu_{FE} \cdot V_{DS} \quad (1.11)$$

A transcondutância g_m define-se como a razão entre a variação na corrente de saída e a variação na corrente de entrada, para uma corrente no dreno constante.

Regime de saturação

O aumento de V_{DS} , até igualar a diferença entre a tensão de porta e a tensão limiar de funcionamento ($V_{GS} - V_T$), provoca a diminuição da densidade de portadores junto ao dreno devido à diminuição da diferença de potencial nesta região. Quando $V_{DS} = V_{GS} - V_T$, não acontece a formação do canal, ou seja, ocorre o estrangulamento do mesmo. Nesta situação a corrente I_{DS} torna-se independente da tensão V_{DS} (satura) e passa a ser descrita pela seguinte equação [1, 28, 30]:

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} C_i \cdot \mu_{sat} (V_{GS} - V_T)^2, \text{ com } V_{DS} \geq V_{GS} - V_T \quad (1.12)$$

O TFT encontra-se a funcionar no regime de saturação, nesta condição o valor da condutância é nulo e a transcondutância é expressa por:

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}=cte} = \frac{W}{L} C_i \cdot \mu_{sat} (V_{GS} - V_T) \quad (1.13)$$

1.6.4 Curvas e parâmetros característicos de um TFT

Os TFTs são caracterizados de forma qualitativa e quantitativa através da obtenção das suas curvas características de transferência e saída, que representam a resposta dos dispositivos à aplicação de um estímulo eléctrico exterior. Os parâmetros característicos são posteriormente obtidos através destas curvas e determinam a qualidade do transistor.

As curvas de transferência (ou de entrada, Figura 1.9) são obtidas pela medida da corrente I_{DS} em função da tensão V_{GS} , para um determinado valor de V_{DS} .

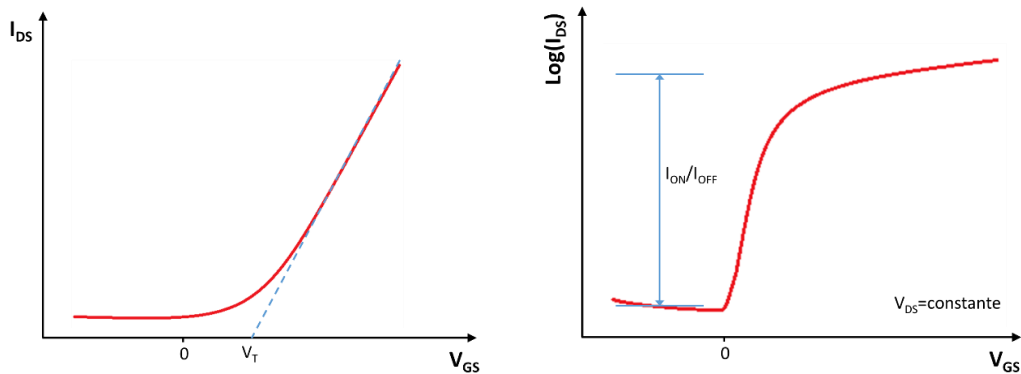


Figura 1.9 – Representação linear (esquerda) e logarítmica (direita) da curva de transferência de um TFT.

Normalmente, obtêm-se as curvas de transferência para os dois regimes de funcionamento de um TFT: linear e saturação. A partir destas curvas e considerando a expressão da condutância no regime linear (1.10) obtém-se a mobilidade de efeito de campo:

$$\mu_{FE} = \frac{g_m}{\frac{W}{L} C_i \cdot V_{DS}} \quad (1.14)$$

Da mesma forma, e considerando que quanto menor for a tensão V_{DS} melhor será a aproximação dada pela equação (1.9), no regime de saturação obtém-se a mobilidade de saturação:

$$\mu_{sat} = \frac{\left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}}\right)^2}{\frac{W}{2L} C_i} \quad (1.15)$$

A tensão limiar de funcionamento V_T pode ser obtida por regressão linear da transcondutância g_m em função da tensão V_{GS} . No regime linear, este valor é obtido através de curva $I_{DS}(V_{GS})$ quando $I_{DS} = 0$. Em saturação, V_T é obtido por regressão linear de $\sqrt{I_{DS}}(V_{GS})$.

A razão $I_{DS\text{ON}}/I_{DS\text{OFF}}$ calcula-se pelo quociente entre a corrente máxima e mínima que atravessa o dispositivo.

O factor S , variação na região sub-limiar de funcionamento (*subthreshold slope*), é definido como a tensão de porta V_{GS} necessária para aumentar em uma ordem de grandeza a corrente I_{DS} e está essencialmente associado à qualidade da interface entre o semiconductor e o dieléctrico, sendo menor para uma menor densidade de estados de interface [1]. Este factor é obtido através da curva de transferência pela expressão [3]:

$$S = \left(\frac{\partial \log(I_D)}{\partial V_{GS}} \Big|_{\max} \right)^{-1} \quad (1.16)$$

As curvas de saída são obtidas pela medida da corrente I_{DS} em função da tensão V_{DS} , para uma determinada tensão V_{GS} . Neste tipo de curvas é possível observar os diferentes modos de operação dos TFTs. As curvas de saída (Figura 1.10) estão normalmente associadas à qualidade dos eléctrodos de fonte e dreno, do isolamento do dieléctrico e à saturação da corrente que atravessa o dispositivo [28].

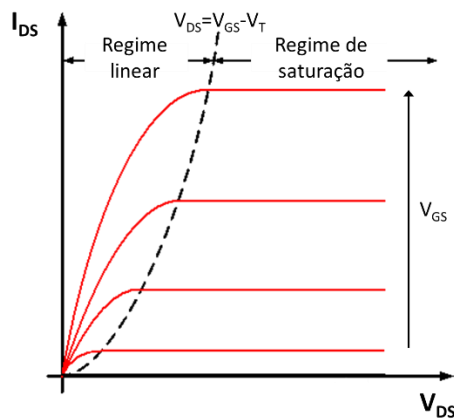


Figura 1.10 – Curva de saída de um TFT

Capítulo 2 - Descrição experimental: produção e caracterização

O presente capítulo faz uma descrição das técnicas e conceitos usados na produção de soluções precursoras de óxido de alumínio com diferentes solventes, e posterior produção de filmes finos deste material. Faz-se, ainda, uma descrição das técnicas utilizadas para a incorporação destes filmes dieléctricos em condensadores e transístores de filme fino, através de técnicas de deposição física de vapor (PVD).

A camada dieléctrica de AlO_x foi posteriormente integrada em transístores de filmes finos. Foram produzidos diferentes conjuntos de amostras, com semicondutor comum ou por individualização dos dispositivos (fotolitografia), obtido por pulverização catódica, de acordo com a Figura 2.1.

Dieléctrico:	Al_2O_3			
Solvente:	2-ME		Água	
Temperatura:	350 °C	250 °C	350 °C	250 °C
Semicondutor:	GIZO comum	GIZO comum	GIZO comum	GIZO, Fotolitografia

Figura 2.1 – Esquemas de amostras produzidas integradas em TFTs com semicondutor GIZO por pulverização catódica.

O mesmo tipo de amostras da camada dieléctrica foi integrado em TFTs com semicondutor ZTO, produzido por solução e por pulverização catódica (sputtering). Tentativas de integração de AlO_x e ZTO, produzidos com água por solução, em TFTs mostraram-se infrutíferas. Uma diminuição da temperatura de processamento destes materiais também não revelou modelação de corrente nos TFTs. Desta forma, apenas serão apresentados (no Capítulo 5) os resultados destacados a azul na Figura 2.2.

Dieléctrico:	Al_2O_3		
Semicondutor:	ZTO por solução		ZTO por sputtering
Solvente:	2-ME	Água	Etanol

Figura 2.2 – Esquema de amostras produzidas integradas em TFTs com semicondutor ZTO.

2.1 Produção de filmes finos de Al_2O_3 e ZTO, e integração em estruturas MIS e TFTs

Esta secção aborda a produção de filmes finos de óxido de alumínio por processos de solução, tirando partido da química das reacções de auto-combustão descritas no capítulo 1.3.2.

São também descritas as técnicas de produção das restantes camadas constituintes de condensadores e TFTs, para além da camada dieléctrica. Optou-se por processos PVD como a evaporação térmica resistiva e a pulverização catódica de rádio-frequência assistida por magnetron. A primeira técnica foi utilizada na deposição dos eléctrodos condutores de alumínio de condensadores e ainda dos contactos fonte e dreno para os TFTs com camadas comuns. Para a deposição da camada activa dos TFTs recorreu-se à técnica de pulverização catódica. Usou-se, ainda, a litografia como técnica complementar de produção de TFTs, para dispositivos individualizados, onde os contactos fonte e dreno (molibdénio) também foram depositados pela técnica de pulverização catódica.

2.1.1 Preparação de soluções de Al_2O_3 e ZTO

Óxido de alumínio (Al_2O_3)

As soluções precursoras de óxido de alumínio foram preparadas por dissolução de nitrato de alumínio nona-hidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 98%) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Sigma, 98%), numa proporção de 1:2,5 molar de acordo com as equações de estequiometria molar, em 2-metoxietanol (2-ME, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, Fluka, 99%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck, 99.5%) ou água desionizada. A utilização de vários solventes prende-se com a necessidade do desenvolvimento de materiais cada vez mais sustentáveis e ambientalmente favoráveis. Independentemente do solvente utilizado, as soluções precursoras foram preparadas com uma concentração de 0,1M.

A massa dos reagentes pode ser calculada com recursos às expressões da concentração e número de moles (onde m é a massa e M a massa molecular dos reagentes e v é o volume da solução.)

$$c = \frac{n}{v} \quad , \quad n = \frac{m}{M} \quad (2.1), (2.2)$$

Para garantir a estequiometria da reacção redox, são necessários 2,5 moles de ureia por cada mole de nitrato de alumínio, de acordo com a expressão (1.2). A Tabela 2.1 resume os valores característicos dos reagentes e os valores calculados de massa para a obtenção de soluções estequiométricas.

Tabela 2.1 – Características e valores medidos dos reagentes para a obtenção de uma solução estequiométrica.

	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
Massa Molecular, M (g/mol)	375,134	60,06
Proporção Molar	1	2,5
Volume, V (L)	0,015	
Concentração, C (M)	0,1	
Número de moles, n (mol)	0,0015	0,00375
Massa, m (g)	0,5627	0,2252

Óxido de zinco-estanho (ZTO)

As soluções precursoras de ZTO foram preparadas através de uma mistura de óxido de zinco com óxido de estanho numa proporção molar de 2:1. A solução de óxido de zinco foi obtida por dissolução de nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma, 98%) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Sigma, 98%) na proporção de 1:1,6, em 2-metoxietanol (2-ME, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, Fluka, 99%) ou etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck, 99,5%), para se obterem soluções com concentrações de 0,05M. As soluções precursoras de óxido de estanho foram preparadas por dissolução de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma, 98%), ureia e nitrato de amónio (NH_4NO_3 , Roth, 98%) numa proporção de 1:1:1 em 2-metoxietanol ou etanol, para se obter soluções com concentração de 0,05 M.

2.1.2 Preparação, limpeza e activação da superfície dos substratos por UV-ozono

Para a deposição dos filmes finos de óxido de alumínio foram usados substratos de vidro (2×2 cm), úteis para o estudo das características dos filmes produzidos. Para a incorporação dos filmes em condensadores e TFTs, utilizou-se silício tipo p altamente dopado, que serve simultaneamente como substrato e eléctrodo de porta (*gate*) dos dispositivos fabricados. Estes substratos foram obtidos a partir de

bolachas de silício monocristalino tipo p (orientação $\langle 100 \rangle$) SILTRONIX Semiconductor Quality Silicon, com uma resistividade de $1\text{-}2\ \Omega\text{cm}^{-1}$

A limpeza dos substratos assume um papel fundamental nas propriedades dos filmes obtidos, uma vez que elimina resíduos presentes na superfície. O processo de limpeza consiste num banho de ultra-sons em acetona durante 15 min a $60\ ^\circ\text{C}$, repetindo-se o procedimento em álcool isopropílico (IPA). Por último, os substratos foram secos com jacto de azoto (N_2).

Depois do procedimento de limpeza dos substratos, fez-se a activação da superfície por UV-ozono (O_3) durante 30 min utilizando o sistema PSD-UV Novascan. Esta etapa mostrou-se eficaz na rápida remoção de uma variedade de contaminantes de superfícies (contaminação adsorvida durante a exposição prolongada ao ar, oleosidade da pele, entre outros), capaz de operar em atmosfera de ar à temperatura ambiente. Este processo converte os compostos orgânicos em substâncias voláteis (por exemplo, água, dióxido de carbono, azoto) por decomposição pela radiação UV e pela forte oxidação durante a formação e decomposição de O_3 [32].

Uma superfície limpa tem uma elevada energia superficial, enquanto uma superfície contaminada tem uma baixa energia de superfície [33]. Isto foi comprovado através de medidas do ângulo de contacto: os substratos não sujeitos a tratamentos superficiais por UV-ozono apresentam um elevado ângulo de contacto e fraco espalhamento (Figura 2.3 a). Pelo contrário, os substratos sujeitos a tratamento UV-ozono apresentam um ângulo de contacto pequeno, sendo a gota amplamente difundida pela superfície (Figura 2.3 b).

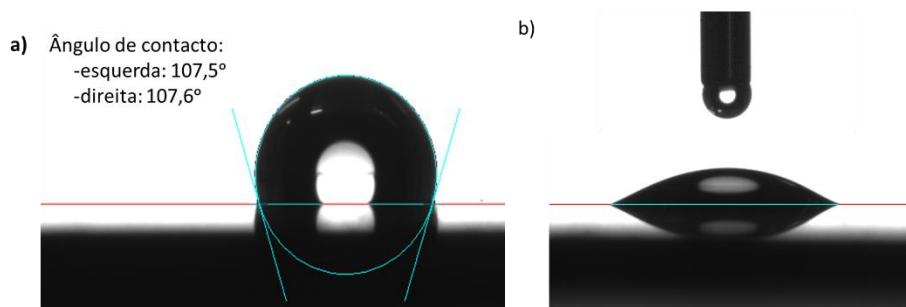


Figura 2.3 – Medidas do ângulo de contacto em superfícies (a)) sem e (b)) com tratamento superficial por UV-ozono, com um volume de gota de $1\ \mu\text{L}$.

2.1.3 Deposição por spin-coating

A deposição das soluções foi feita pela técnica *spin coating*, trata-se de um procedimento utilizado para depositar filmes finos uniformes tirando partido do movimento de rotação a que o substrato é sujeito, num equipamento designado por *spin coater* ou *spinner* (Figura 2.4).



Figura 2.4 – Spinner Laurell Technologies, modelo Ws-400BZ-6NPP/LITE, existente no CENIMAT.

Antes da sua utilização, as soluções foram magneticamente agitadas durante pelo menos 1h, para garantir a total dissolução dos reagentes, e filtrada através de um filtro hidrofílico de 0,45 μm . A solução filtrada foi depositada em quantidade suficiente para cobrir toda a área dos substratos, e o movimento de rotação a que o substrato é sujeito promoveu o espalhamento da solução por acção da força centrífuga, formando uma película fina uniforme. Para este trabalho, utilizou-se uma velocidade de deposição de 2000 rpm durante 35 s. A Figura 2.5 resume o processo de produção de filmes finos de Al_2O_3 .

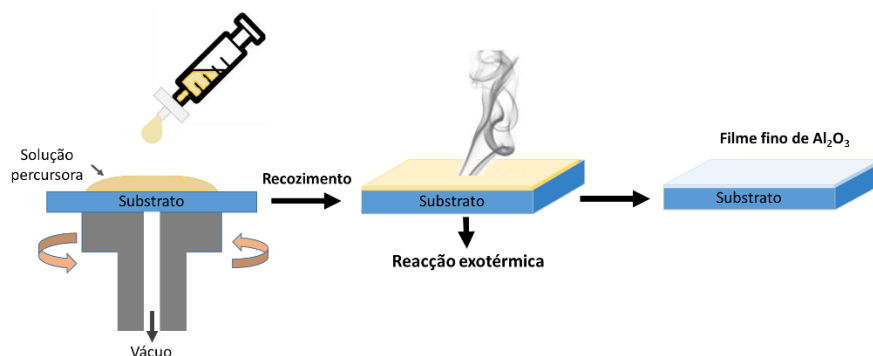


Figura 2.5 – Esquema do processo de deposição por spin coating e recozimento.

Depois de espalhada a solução precursora, os substratos foram submetidos a uma temperatura de recozimento de forma a promover a reacção exotérmica. A temperatura do processo é definida pelo resultado da análise DSC-TG, neste caso optou-se por usar duas temperaturas: 350 $^{\circ}\text{C}$ – temperatura à qual todos os reagentes foram consumidos, e 250 $^{\circ}\text{C}$ – a degradação dos reagentes é quase total e possibilita a utilização de substratos sensíveis a temperaturas mais elevadas.

O estudo da influência da espessura do dieléctrico nas características dos dispositivos foi feito através da variação do número de camadas depositadas por spin coating. Optou-se pela produção de filmes com 1, 2, 4 e 8 camadas, com um tempo de recozimento de 5 min entre elas e um recozimento final de 1 h à mesma temperatura.

2.1.4 Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva é um processo de deposição física de vapor (PVD – Physical Vapor Deposition) e consiste na evaporação de materiais sólidos numa câmara de vácuo quando sujeitos a aquecimento resistivo. Trata-se de uma técnica de deposição de filmes finos metálicos muito usada dada a sua simplicidade.

As matérias-primas são evaporadas a partir de um suporte (cadinho) resistivamente aquecido, por efeito de Joule, pela passagem de uma corrente elevada. O cadinho é geralmente feito de metais refratários, tais como W (tungsténio), Mo (molibdénio) ou Ta (tântalo), com ou sem revestimentos cerâmicos capazes de suportar altas temperaturas. A deposição é baseada no conceito de que existe um ponto de fusão e ebulição ou sublimação do material a depositar, inferior ao ponto de fusão do cadinho, a partir do qual o material se sublima (passa directamente do estado sólido para vapor) ou evapora (líquido para vapor), depositando-se no substrato. Nesta altura ocorre a condensação do vapor pela diferença de temperaturas entre as partículas evaporadas e a superfície do substrato, as partículas depositadas voltam a ficar no estado sólido sob a forma de uma película fina [34].

O processo é desenvolvido numa câmara de vácuo, normalmente inferior a 10^{-6} mbar, para evitar contaminações externas e aumentar o livre percurso médio, permitindo que as partículas de vapor viagem directamente para o substrato. A Figura 2.6 mostra um esquema de um sistema de evaporação térmica resistiva.

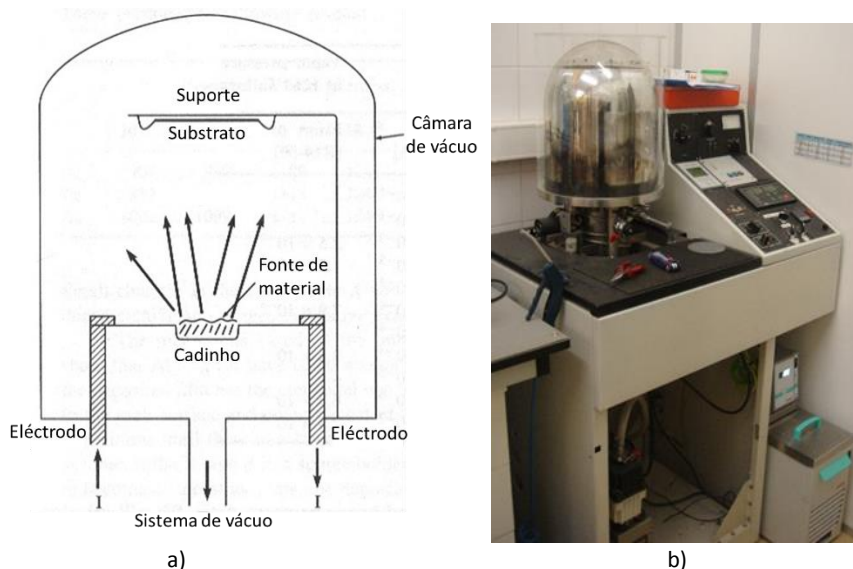


Figura 2.6 – a) Sistema de evaporação térmica resistiva. Adaptado de [35]. b) Sistema de evaporação térmica resistiva existente no CENIMAT.

A evaporação térmica resistiva foi usada neste trabalho para a deposição de contactos metálicos de alumínio: fonte e dreno nos TFTs e eléctrodos nos condensadores, com recurso a máscaras mecânicas e cadinhos de tungsténio. O sistema possui um medidor de espessuras perto do suporte de substratos, que fornece uma medida da razão de crescimento do filme depositado e da sua espessura final.

As deposições foram feitas no equipamento de deposição por evaporação térmica resistiva existente no CENIMAT. As características do material depositado e da deposição encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 2.2 – Condições de deposição de contactos metálicos de Alumínio.

Material	Alumínio (Al)
Densidade (g/cm^3)	2,7
Impedância acústica (Z)	8,2
Pressão de deposição (mbar)	$10^{-6}/10^{-7}$
Razão de crescimento (nm/s)	0,8
Espessura final (nm)	100
Corrente aplicada (mA)	40
Pressão final (mbar)	10^{-5}

2.1.5 Pulverização catódica de rádio frequência assistida por magnetron

Os primeiros processos de deposição física a partir da fase de vapor (PVD – Physical Vapor Deposition) realizados por Berghaus remontam a 1938, mas apenas na década de 60, o desenvolvimento das deposições iónicas por Mattox permitiram a consolidação de conhecimentos desta técnica muito utilizada na produção de revestimentos finos [36].

A colisão de partículas de elevada energia cinética com a superfície de um material (alvo) pode desencadear a emissão de átomos, moléculas ou agregados do mesmo, num processo que depende da natureza da superfície (matriz sólida e composição) e do projectil, e da sua energia e ângulo de incidência [37]. Este processo de deposição designa-se por pulverização catódica (ou sputtering) e caracteriza-se por ser um processo não térmico onde os átomos de uma superfície sólida (cátodo/alvo de pulverização) são fisicamente ejectados por transferência de momento a partir do bombardeamento em vácuo de partículas atómicas altamente energéticas. As partículas energéticas são geralmente iões de um material gasoso, acelerados num campo eléctrico a partir de um plasma de baixa pressão (< 5 mTorr), onde as partículas ejectadas praticamente não sofrem colisões no espaço entre o alvo e o substrato [34]. A intensidade do processo depende da massa, energia e fluxo de partículas incidentes. O material emitido pelo alvo adere ao substrato sob certas condições de pressão, distância alvo-substrato e características da superfície do substrato [37, 34]. A Figura 2.7 mostra o esquema de um sistema de pulverização catódica assistida por magnetron e a fotografia do sistema AJA International existente na câmara limpa do CEMOP.

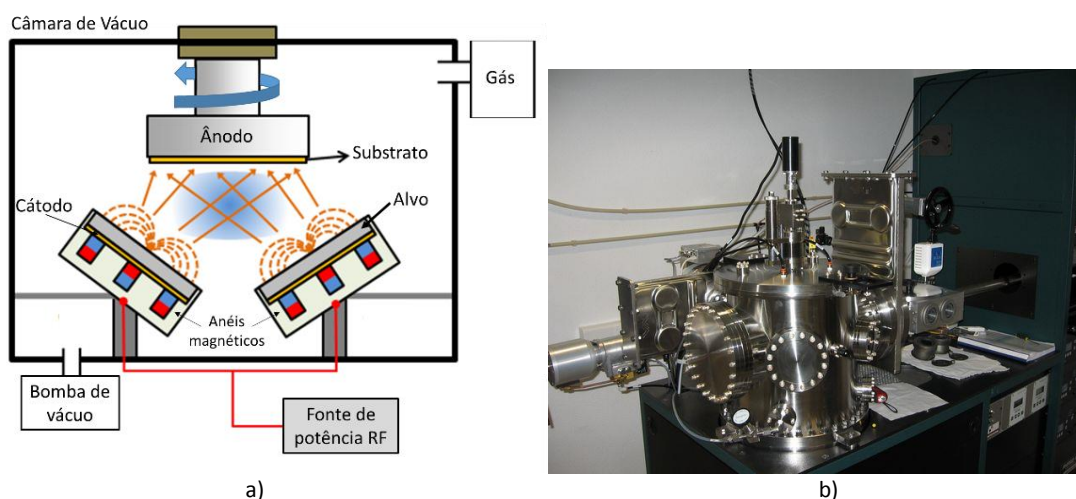


Figura 2.7 – a) Esquema de um sistema de pulverização catódica por magnetron. A rotação do substrato promove uma deposição uniforme do filme. Adaptado de [38]. b) Sistema AJA International existente na câmara limpa do CEMOP.

Num sistema de pulverização catódica, quando se sujeita o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) a uma diferença de potencial de algumas centenas de volts é possível acelerar os iões de um gás inerte no sentido do cátodo, através do efeito de campo eléctrico induzido, simultaneamente os electrões dirigem-se para o ânodo e, ao colidirem com os átomos do gás promovem a sua ionização, nestas condições o gás fica com carga positiva [36, 39]. O alvo (cátodo) é ligado à fonte externa de excitação (o gerador RF, no caso deste trabalho) enquanto toda a câmara, incluindo o substrato, está ligada à massa. De modo a aumentar a taxa de deposição, o plasma pode ser confinado junto do alvo por efeito de campos magnéticos, através de ímanes (magnetron). Frequentemente usa-se o argón (Ar) como gás inerte devido ao seu baixo custo e elevado raio atómico, que possibilita uma grande secção de impacto.

O modo de pulverização catódica de rádio frequência (RF) faz uso da aplicação de uma diferença de potencial eléctrico ao gás inerte onde se criam iões positivos, tal como a pulverização catódica DC. No entanto, para frequências acima de 500 kHz, os iões não tem mobilidade suficiente para permitir o bombardeamento do alvo, mas os electrões adquirem energia suficiente para provocar colisões ionizantes no espaço entre os eléctrodos. Isto provoca uma acumulação de carga na superfície, que aumenta o potencial e provoca a extinção da descarga. Para contornar este problema, um potencial RF, com uma grande tensão pico-a-pico, é capacitivamente acoplado a um eléctrodo, o que alterna a polarização do potencial aplicado, com o condensador a permitir a acumulação de carga no cátodo. Durante meio ciclo, o potencial é de tal forma que

os iões são acelerados para a superfície com energia suficiente para causar a deposição catódica. Contrariamente, durante o meio ciclo de colecção de electrões, estes atingem a superfície para evitar a acumulação de carga [34, 39]. As frequências de rádio usadas para deposição por pulverização catódica situam-se na gama de 0,5-30 MHz, sendo 13,56 MHz uma frequência comercial frequentemente utilizada [34].

Neste trabalho foram depositados filmes finos de camada activa, GIZO (GaInZnO) e ZTO (ZnSnO), a partir de alvos cerâmicos fabricados por AJA International e Soleras, respectivamente, através da técnica de pulverização catódica RF assistida por magnetron. Foram também depositados contactos fonte e dreno de molibdénio (Mo, AJA International) através desta técnica conjugada com o processo de fotolitografia. As deposições foram feitas nos equipamentos de deposição PVD AJA ATC 1300F e 1800F existentes na câmara limpa do CEMOP. As características dos alvos e da deposição encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições de deposição da camada activa e contactos fonte e dreno (para TFTs individualizados).

Material	GIZO	ZTO	Mo
Composição	GaO ₃ , InO ₃ , ZnO	ZnO, SnCl ₂	Mo
Proporção molar	1:2:1	2:1	1
Diâmetro do alvo	2"	2"	3"
Equipamento	AJA ATC 1300F		AJA ATC 1800F
Rotação do substrato (%)	100		
Temperatura (°C)	Temperatura ambiente		
Pressão inicial da câmara (Torr)	10 ⁻⁷ /10 ⁻⁸		
Pressão de deposição (mTorr)	2,3	1	1,7
Distância alvo-substrato (cm)	18	18	35
Fluxo de Ar (sccm)	14	14	50
Fluxo de O ₂ (sccm)	2	1	-
Potência RF (W)	100	80	175
Tempo de deposição	11'30"	25'	10'
Espessura do filme depositado (nm)	30	30	60

2.1.6 Técnicas complementares de produção de TFTs: Fotolitografia

A produção de TFTs envolve a deposição de diferentes camadas que podem ser comuns a vários dispositivos ou individualizadas, sendo que as últimas apresentam desempenho e estabilidade eléctrica superiores uma vez que há menor propagação de defeitos nas camadas, quer sejam os eléctrodos ou o semiconductor. Desta forma recorre-se à litografia com o objectivo de obter a configuração desejada para os TFTs, definindo a geometria de cada camada individualmente.

Fotolitografia

O processo de litografia óptica [40, 41] (ou fotolitografia) é largamente utilizado em microelectrónica para a definição de estruturas ou padrões à escala nanométrica em diferentes substratos. Nesta técnica, um polímero fotossensível (fotoreste) é sensibilizado quando exposto a uma radiação ultravioleta, desta forma é transferido um padrão geométrico de uma máscara para o fotoreste. A capacidade para imprimir um

padrão com características de pequenas dimensões é limitada pelo comprimento de onda da luz que é utilizada. O processo é desenvolvido sob luz ambiente amarela de forma a bloquear os fótons com comprimentos de onda menores que 500 nm, uma vez que o máximo de sensibilidade espectral do fotoresiste neste tipo de processos é no ultravioleta próximo e parte do espectro visível no azul (entre 320 nm e 460 nm). Além disso, o processo tem de ser desenvolvido numa sala limpa (habitualmente designada por câmara limpa, onde a quantidade e tamanho de partículas passíveis a contaminar é reduzida) com ambiente controlado de humidade, pressão e temperatura, de forma a não comprometer o desempenho final dos dispositivos.

O fotoresiste é constituído por resinas, compostos fotossensíveis e solvente, sendo este último responsável pelas propriedades mecânicas (viscosidade) do fotoresiste. Este processo é muito utilizado em microelectrónica, em particular no fabrico de circuitos integrados, recorrendo ao uso de máscaras com diferentes padrões. No entanto, dependendo do tipo de máscara, pode ser feita a gravação do mesmo padrão da máscara ou do padrão inverso. Desta forma podem definir-se dois tipos de fotoresiste que se distinguem pela sua polaridade:

- positivo: permite gravar no substrato o mesmo padrão da máscara litográfica; as áreas expostas ficam mais solúveis e por isso são removidas. A solubilidade do fotoresiste deve-se ao facto da radiação UV permitir a quebra de ligações químicas e a diminuição do peso molecular do polímero e, como consequência, além da melhor solubilidade, faz com que as moléculas fiquem mais pequenas, o que confere também uma melhor resolução.
- negativo: permite gravar no substrato o padrão inverso da máscara litográfica; as áreas expostas ficam pouco solúveis e como tal não são removidas. A pouca solubilidade do fotoresiste deve-se ao facto da radiação UV promover a criação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (reticulação), aumentando o peso molecular do polímero, que como consequência, além da pouca solubilidade, permite melhor adesão do fotoresiste ao substrato e maior resistência à erosão.

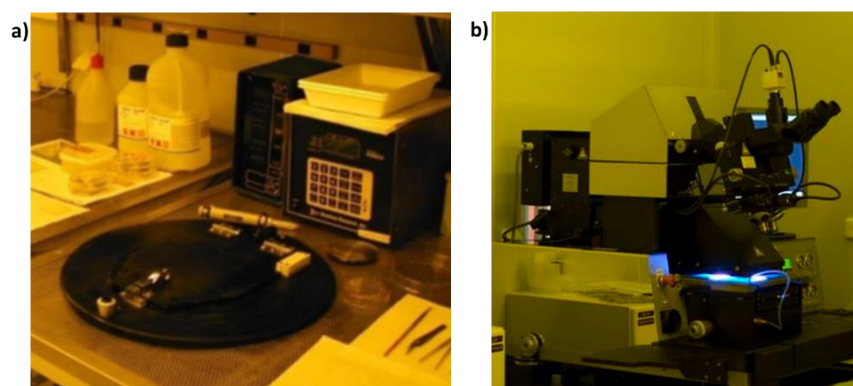


Figura 2.8 – a) Spinner e b) alinhador de máscaras Karl Süss Microtec MA6/BA6 localizados na zona amarela da câmara limpa do CEMOP.

O processo litográfico inicia-se com o revestimento da superfície do substrato, para este trabalho utilizou-se fotoresiste positivo AZ 6612. A deposição é normalmente feita por spin coating, neste caso foi utilizado um spinner Headway Research, Inc PWM32. Esta etapa serve para promover o espalhamento uniforme ao longo da superfície do substrato, estando dividida em duas etapas: a primeira com velocidade mais baixa que serve para espalhar o fotoresiste em todo o substrato (3000 rpm durante 10 segundos) e outra com uma velocidade superior (4000 rpm durante 20 segundos) para ajustar a sua espessura final, sendo esta inversamente proporcional à velocidade de rotação. A etapa seguinte consiste na secagem do fotoresiste, para isso o substrato é colocado numa placa de aquecimento a 115 °C durante 75 s com o

objectivo de melhorar a adesão do fotoresiste ao substrato e reduzir o seu conteúdo em solvente, num processo designado por *soft-bake*. Este processo é de extrema importância pois se o solvente não for devidamente removido podem ocorrer fenómenos indesejáveis, tais como a redução da estabilidade térmica em subseqüentes etapas do processo ou a má definição das estruturas.

Depois deste processo, executa-se o alinhamento da máscara com o padrão pretendido, seguido da sensibilização do fotoresiste por exposição à radiação UV ($\lambda = 405 \text{ nm}$), com recurso a um alinhador de máscaras Karl Süss Microtec MA6/BA6, em modo de contacto durante 3 segundos.

A etapa seguinte consiste na revelação do padrão impresso idêntico ao padrão da máscara uma vez que se trata de um fotoresiste positivo, a exposição à radiação quebra as ligações entre cadeias poliméricas originando um polímero de menor peso molecular e mais solúvel. Por este motivo, as áreas expostas são removidas aquando da revelação. Este processo foi executado com recurso a uma solução de hidróxido de tetrametilamonia (revelador AZ 726 MIF), na qual se mergulhou o substrato, seguindo-se uma limpeza em água ultra-pura e secagem com jacto de azoto.

Para a completa definição do padrão na superfície do substrato, efectua-se a erosão das áreas expostas e remoção do fotoresiste em acetona, seguida de lavagem com água ultra pura, obtendo-se uma camada bem definida na zona onde o fotoresiste foi removido num processo designado por fotolitografia convencional. Este processo foi utilizado para a definição do padrão da camada activa, neste caso o semiconductor GIZO, depositado por pulverização catódica RF assistida por magnetrão.

Alternativamente, pode depositar-se um filme antes da completa remoção do fotoresiste, seguindo-se a sua remoção que leva à eliminação das partes do filme depositado não desejadas. Esta remoção é feita com recurso a banhos de acetona, álcool e água, num processo designado por *lift-off*. No caso da fotolitografia negativa, este processo é denominado de *etching*. Este processo foi utilizado para a definição do padrão dos eléctrodos fonte/dreno de molibdénio (Mo) depositados por pulverização catódica RF assistida por magnetrão.

A Figura 2.9 ilustra de forma simplista as diferentes etapas do processo fotolitográfico.

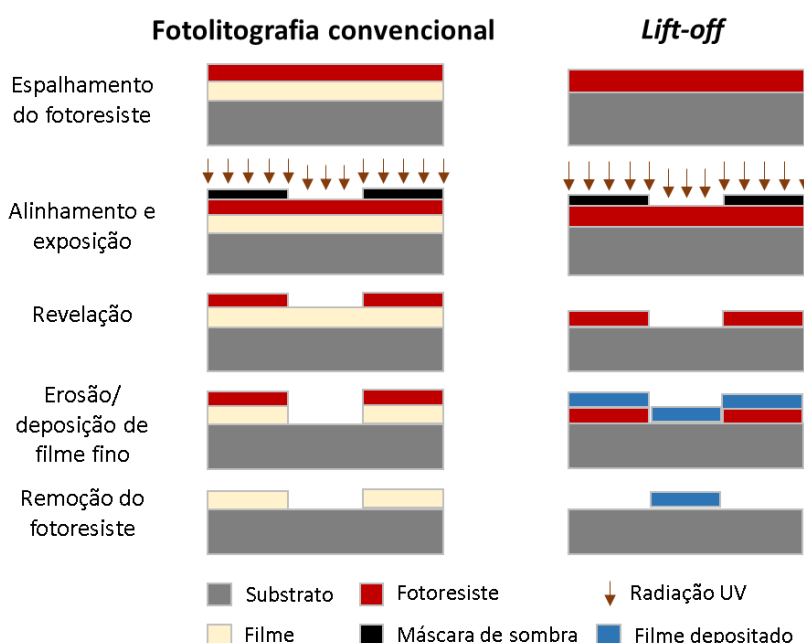


Figura 2.9 – Esquema do processo de fotolitografia pelo método convencional e por *lift-off*.

Por último efectua-se o recozimento (*annealing*) dos substratos com todas as camadas depositadas, numa mufla com uma temperatura de 150°C durante uma hora, com o objectivo de melhorar a estabilidade térmica das camadas

2.2 Técnicas de caracterização

A presente secção serve como revisão teórica dos conceitos fundamentais das técnicas usadas para a caracterização de soluções precursoras e filmes finos produzidos. Faz-se a descrição da caracterização térmica e química por análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento das soluções precursoras para determinar a gama de temperaturas para a formação do óxido de alumínio. Posteriormente, faz-se a descrição da caracterização óptica, estrutural e morfológica dos filmes de Al_2O_3 depositados sobre substratos de vidro ou p-Si, dependendo da técnica utilizada.

2.2.1 Caracterização de soluções por DSC-TG

A análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) são métodos para investigar as características térmicas de substâncias.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica, usada em diversas indústrias, que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. [42] A informação fornecida por esta técnica é usada para compreender o comportamento amorfo e cristalino, transições polimórficas e eutéticas, entre outras propriedades dos materiais. [43] É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma amostra de massa conhecida e um material de referência (inerte, pode ser um cadinho vazio) é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, com fluxo constante e controlado. A diferença de temperatura entre os cadinhos é causada por pontos críticos térmicos que fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo [42]:

- Temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea);
- Diagrama de fases;
- Entalpias de transição de fase e de reacção;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Grau de pureza;
- Cinética de reacções.

A Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a alteração da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta sofre um aumento controlado. A amostra é submetida a um aumento de temperatura constante e controlado, sob atmosfera de azoto ou de ar sintético, simultaneamente são medidas alterações na massa durante o processo, uma perda de massa indica a ocorrência de degradação da substância medida. A instrumentação desta técnica consiste num porta amostras sobre uma balança de precisão dentro de um forno que varia a temperatura durante o processo. Um gás de purga controla o ambiente da amostra, este gás pode ser inerte ou um gás reactivo que flui sobre a amostra e sai através de um escape. Estas medidas fornecem dados quantitativos da perda de água, solvente e plastificante, descarboxilação, pirólise, oxidação, decomposição e percentagem de perda de massa do material.

Análise térmica simultânea geralmente refere-se à aplicação simultânea de Termogravimetria (TG) e Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) para a mesma amostra num instrumento STA (*Simultaneous Thermal Analysis*), o que produz mais informações da amostra do que fazer duas medições separadas em dois instrumentos diferentes [44, 45]:

- As condições de ensaio são perfeitamente idênticas para os sinais de TG e de DSC (mesma atmosfera e taxa de fluxo, mesma pressão de vapor sobre a amostra, mesma taxa de aquecimento, mesmo contacto térmico para o cadinho de amostra e o sensor, mesmo efeito de radiação, etc).
- A análise dos sinais é melhorada, uma vez que dois ou mais conjuntos de informações relativas ao comportamento da amostra estão sempre disponíveis simultaneamente (a diferenciação entre a transformação de fase e decomposição, entre as reações de adição e de condensação, o reconhecimento de pirólise, oxidação e reações de combustão, etc).

Neste trabalho foi utilizado o analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter® (Figura 2.10) que permite a medição das mudanças em massa e dos efeitos térmicos entre 25 °C e 1300 °C. A alta flexibilidade devida aos vários sensores, a grande variedade de cadinhos para amostras e a ampla faixa de medição de TG, tornam o sistema aplicável à análise de todos os tipos de materiais, incluindo substâncias não homogêneas, com a possibilidade de fazer análises sobre atmosferas bem definidas. [45, 46]



Figura 2.10 – Analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter

A caracterização térmica das soluções precursoras foi realizada por análise termogravimétrica e calorimetria de varrimento diferencial (TG-DSC), sob atmosfera de ar até 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, num cadinho de alumínio aberto usando um Analisador Térmico Simultâneo Netzsch (TGA-DSC - STA 449 F3 Júpiter).

2.2.2 Caracterização óptica de filmes finos de Al₂O₃

2.2.2.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

A absorção de radiação electromagnética na região do ultravioleta e visível por parte de moléculas, átomos ou iões está normalmente associada a transições electrónicas, que ocorrem quando, por interacção da radiação electromagnética com o meio absorvente, um electrão é promovido dum estado electrónico de baixa energia para outro de energia superior.

A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso óptico da radiação.

A intensidade de um feixe de radiação é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente, devido a sucessivos processos de absorção, reflexão e dispersão. Considerando apenas os processos de absorção, a intensidade do feixe transmitido I , relaciona-se com a do feixe incidente, I_0

(paralelo e monocromático de comprimento de onda λ), pela lei de Lambert-Beer. Experimentalmente mede-se a razão de intensidades destes feixes, que se designa por transmitância T . Para um meio totalmente absorvente a transmitância é nula ($I=0$), enquanto para um meio completamente transparente é unitária ($I=I_0$). A Figura 2.11 esquematiza o funcionamento de um espectrofotómetro de dois feixes.

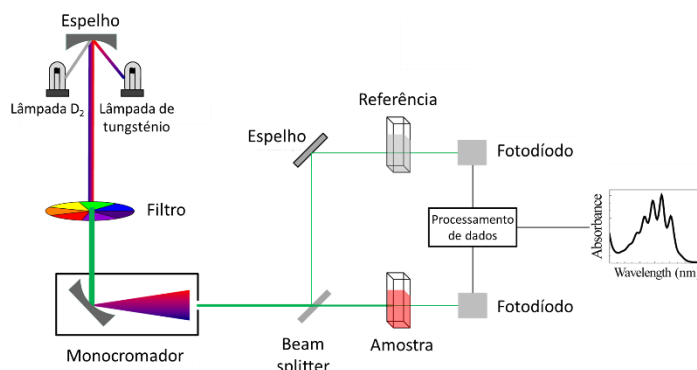


Figura 2.11 – Esquema de funcionamento de um espectrofotómetro de dois feixes. Adaptado de [47].

Os equipamentos de medida de absorvância (ou transmitância) designam-se por espectrofotómetros e são basicamente constituídos por uma fonte de radiação contínua, um selector de comprimentos de onda (monocromador), porta-amostras e detector de radiação (fotomultiplicador). Este tipo de equipamentos pode ser de feixe simples ou duplo, no último mede-se directamente a absorvância ou transmitância, enquanto no primeiro são feitas medidas sequenciais da intensidade do feixe incidente e do feixe transmitido.

Num espectrofotómetro de feixe duplo, a radiação é dividida de forma a atravessar simultaneamente a amostra e a referência. Depois da detecção do sinal resultante ocorre a subtracção da referência ao sinal total, obtendo-se apenas a transmitância da amostra. [48]

A técnica de espectroscopia de UV-Vis foi usada na avaliação da transmitância (T) de filmes finos de óxido de alumínio depositados sobre vidro, com recurso a um espectrofotómetro de duplo feixe PerkinElmer Lambda 950 UV/Vis/NIR, que permite obter valores de absorvância ou transmitância na gama dos infravermelhos, visível e ultravioleta. A transmitância foi medida com um intervalo de varrimento de 190 nm a 1200 nm, com incrementos de 5 nm.

2.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

FT-IR (Fourier Transform Infrared) é uma técnica de espectroscopia vibracional muito utilizada por ser não destrutiva e fornecer um método de medição preciso, capaz de identificar elementos através de espectros característicos.

Na espectroscopia de infravermelho, faz-se passar a radiação IR (*infrared*, com comprimentos de onda compreendidos entre 0,7 μm e 500 μm , que correspondem a radiações com número de onda que variam entre os $1,4 \times 10^4$ e 20 cm^{-1}) através de uma amostra, parte da radiação é absorvida pela amostra e outra parte é transmitida. O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma impressão digital molecular da amostra, de tal forma que cada estrutura molecular apresenta o seu espectro característico. Isto torna a técnica FT-IR muito útil para a identificação de materiais desconhecidos, determinação da qualidade ou a consistência de uma amostra e determinação da quantidade de componentes numa mistura.

Um espectro de infravermelho relaciona a absorvância da radiação com o número de onda, os picos de absorção correspondem às frequências de vibrações entre as ligações dos átomos que compõem o material. Como cada material diferente é uma combinação única de átomos, não há dois compostos que produzam exactamente o mesmo espectro de infravermelho. Além disso, o tamanho dos picos do espectro é uma indicação directa da quantidade de material presente. [49]

As medições espectroscópicas IR são feitas através de um interferómetro que, ao contrário de métodos monocromáticos ou dispersivos, oferece vantagens de taxa de transferência e precisão necessária. Um interferómetro típico funciona pela divisão em dois de um feixe IR proveniente de uma fonte espectral, refletindo um feixe num espelho fixo e outro num espelho móvel. O espelho em movimento introduz um atraso, que gera uma mistura de interferência construtiva e destrutiva quando os feixes são recombinados. A verificação desse sinal comparada à posição do espelho produz um interferograma, que tem a propriedade única que todos os pontos de dados que compõem o sinal têm informações sobre todas as frequências do infravermelho, que vem da fonte. Este sinal interage com a amostra e as frequências específicas de energia, que são características da amostra, são absorvidas. Posteriormente, o sinal resultante desta interação é detectado. [49, 50] A Figura 2.12 mostra um esquema do processo e instrumentação da técnica FT-IR.

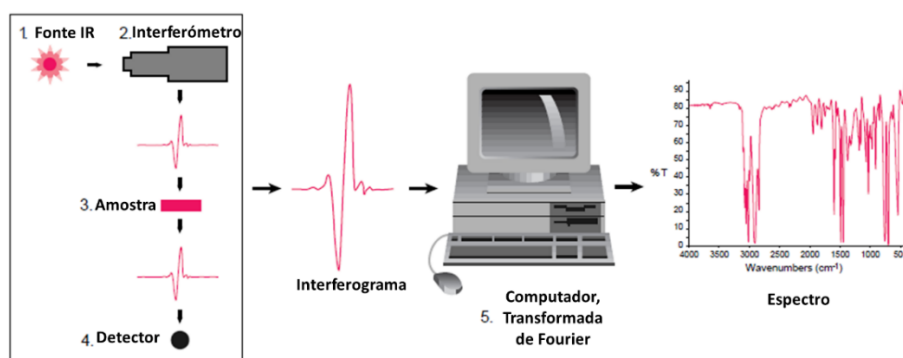


Figura 2.12 – Esquema do processo e instrumentação FT-IR. Adaptado de [49].

No entanto, este interferograma não pode ser analisado directamente, é necessário um espectro de frequências (um gráfico da intensidade para cada frequência individual) para fazer uma identificação. Isto é conseguido através da técnica matemática das transformadas de Fourier. Esta transformação é realizada pelo computador que, em seguida, apresenta ao utilizador a informação espectral desejada para análise.

Refletância total atenuada (ATR)

A intensidade das características espectrais é determinada pela espessura da amostra que, normalmente, não deve ser superior a algumas dezenas de micrómetros. Para colmatar esta limitação surgiu a técnica de refletância total atenuada (ATR), que opera medindo as mudanças que ocorrem num feixe infravermelho totalmente reflectido internamente, quando entra em contacto com a amostra. Um feixe de infravermelho é dirigido com um certo ângulo para um cristal opticamente denso, com um índice de refração elevado. Esta reflectância interna cria uma onda evanescente, que se estende para além da superfície do cristal ($0,5 - 5\mu$) na amostra mantida em contacto com este.

Em regiões do espectro de infravermelhos em que a amostra absorve energia, a onda evanescente é atenuada ou alterada. Quando esta onda sai do cristal é detectada e analisada da mesma forma que o interferograma. [51]

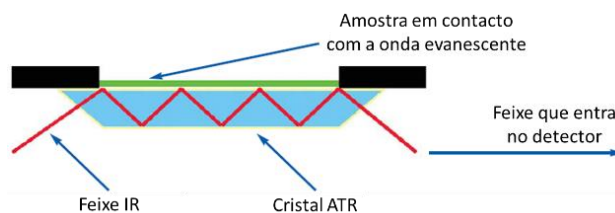


Figura 2.13 – Esquema de funcionamento do acessório de refletância total atenuada. Adaptado de [51].

Foram realizadas medidas FT-IR dos filmes dieléctricos, depositados em substratos de silício, com recurso a um equipamento de espectroscopia FT-IR Thermo Nicolet com acessório ATR, existente no CENIMAT. Os dados foram adquiridos para um varrimento do número de onda de 4500 a 525 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.2.2.3 Elipsometria espectroscópica

A elipsometria espectroscópica é uma técnica de medição óptica não destrutiva que caracteriza as alterações induzidas num feixe de luz polarizado depois da sua reflexão na superfície de uma amostra. [52] É uma técnica capaz de fornecer informação sobre as propriedades ópticas dos materiais, a espessura, a rugosidade e a estrutura de filmes finos. [53]

A elipsometria tem como princípio básico a medição das alterações de amplitude Ψ e diferença de fase Δ da componente paralela e perpendicular das ondas electromagnéticas polarizadas, reflectidas a partir da superfície de uma amostra. Em elipsometria, a variação da reflexão do feixe de luz com polarizações s e p é medida como uma alteração no seu estado de polarização. Em particular, quando a estrutura de uma amostra é simples, a razão de amplitude Ψ é caracterizada pelo índice de refração n , enquanto Δ representa a absorção de luz descrita pelo coeficiente de extinção k . [52]

As medidas de elipsometria são obtidas através de um elipsómetro espectroscópico de modulação de fase, constituído por uma fonte luminosa policromática que emite a radiação para um polarizador linear (analisador) onde adquire polarização linear e incide, com um determinado ângulo, na superfície da amostra. Esta onda linearmente polarizada é representada pelas componentes paralela e perpendicular do campo eléctrico, E_p e E_s respectivamente. Quando esta onda reflecte numa superfície ocorre uma alteração na fase e amplitude destas componentes, adquire uma polarização elíptica, e as componentes paralela e perpendicular do campo eléctrico passam a ser denominadas E_{rp} e E_{rs} , respectivamente. Esta alteração é medida através dos parâmetros Ψ e Δ . [53, 1]

O feixe de luz reflectido é modulado por um modulador foto-elástico que induz uma mudança periódica do feixe e permite a rápida e precisa aquisição de dados ao longo de uma vasta gama de comprimentos de onda. [1, 53] Posteriormente, o feixe passa por um elemento polarizador linear e é detectado por um detector onde se mede a sua intensidade.

Os dois valores (n,k) podem ser determinados directamente a partir dos dois parâmetros de elipsometria, obtidos a partir da medição através da aplicação das equações de Fresnel. [52] Estes parâmetros (Ψ,Δ) são definidos a partir da relação dos coeficientes de reflexão de amplitude para polarizações s e p [52, 1]:

$$\rho \equiv \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \equiv \frac{r_p}{r_s} \quad (2.1)$$

Onde r_p e r_s são os coeficientes de reflexão da luz polarizada paralela e perpendicularmente ao plano de incidência. O termo $\tan\Psi$ representa a razão da amplitude entre os coeficientes de reflexão, e Δ a mudança relativa de fase.

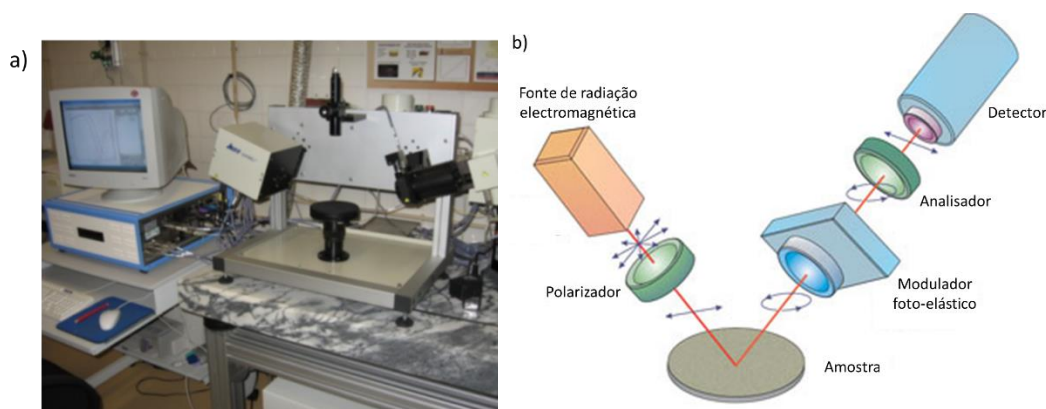


Figura 2.14 – a) Elipsómetro espectroscópico de modulação de fase Horiba Jobin Yvon UVISSEL existente no CENIMAT. b) Esquema do funcionamento de um elipsómetro espectroscópico de modulação de fase. Adaptado de [54].

Os dados de elipsometria foram obtidos através de um elipsómetro espectroscópico de modulação de fase Horiba Jobin Yvon UVISSEL, com modelação de fase a 50kHz. Usou-se um ângulo de incidência de 70° em relação à superfície da amostra e uma gama de energia de 1,5 a 6,5 eV. A modelação dos dados experimentais foi feita com recurso ao *software* DELTAPSI 2.2.1.7, com os parâmetros do modelo óptico determinados de forma a minimizar a função de erro (χ^2).

2.2.3 Caracterização estrutural e morfológica

2.2.3.1 Difracção de raios X - XRD

A difracção de raios X (XRD) é uma técnica não destrutiva muito utilizada na caracterização da estrutura cristalográfica da matéria, capaz de revelar indirectamente detalhes da estrutura interna da ordem dos 10^{-8} cm. A análise estrutural de filmes finos com recurso a esta técnica permite identificar as fases presentes no material, obter informação acerca da orientação, tensões e estado policristalino dos materiais. [31, 55] No entanto, o elevado poder de penetração desta radiação electromagnética aplicada ao estudo de filmes finos pouco espessos pode revelar a influência dominante do substrato em relação à película. [56]

Quando um feixe de raios X atinge um átomo de um determinado material podem ocorrer interferências construtivas e destrutivas. Se ocorrer o espalhamento elástico do feixe incidente a interferência designa-se por construtiva e há conservação de energia pelos electrões desse átomo, que começam a oscilar com a mesma frequência do feixe incidente. [31] Após a colisão, o fóton de raios X muda a sua trajectória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente, num fenómeno designado por difracção de raios X. Habitualmente fala-se de reflexão de raios X a partir de uma série de planos paralelos dentro do cristal, em que a orientação e espaçamentos interplanares desses planos são definidos pelos índices de Miller (hkl). [55]

Assim, quando a radiação X incide segundo um determinado ângulo em relação à superfície da amostra (θ), os raios X são difractados pelos átomos dos diferentes planos atómicos, separados pela distância d_{hkl} ,

parte da radiação incidente é reflectida pelo primeiro plano de átomos, a restante penetra na estrutura sendo reflectida pelos planos de átomos interiores. Quando o percurso percorrido pela radiação X nos diferentes planos de átomos ($2d_{hkl}\sin\theta$) iguala múltiplos inteiros (n_i) do comprimento de onda (λ) desta radiação ocorre interferência construtiva. Este fenómeno é descrito pela lei de Bagg [55]:

$$n_i\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.2)$$

O ângulo θ é também conhecido por ângulo de Bragg, sendo 2θ o ângulo de difracção. Um difractograma é obtido fazendo variar o ângulo de incidência da radiação e medindo a intensidade do feixe difractado. A Figura 2.15 mostra um esquema representativo da difracção de raios X por diferentes planos atómicos de um cristal e o difractómetro X'Pert PRO MRD da PANalytical existente no CENIMAT.

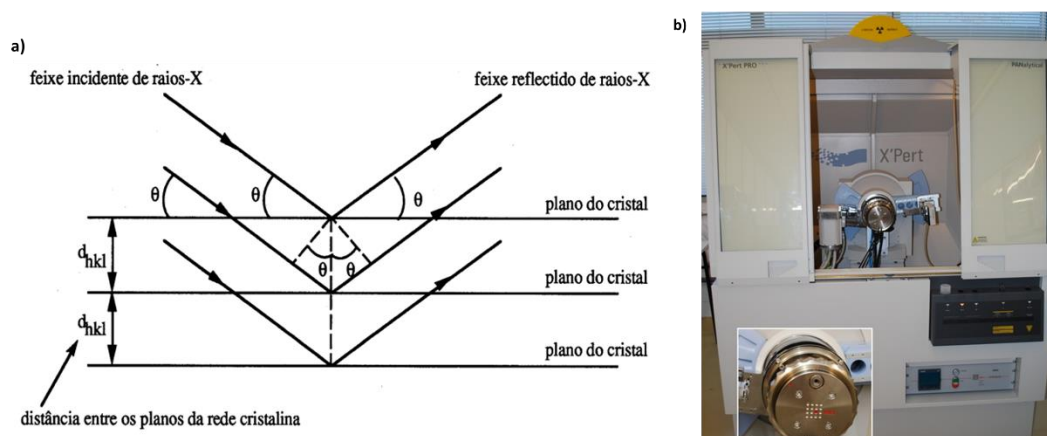


Figura 2.15 – a) Esquema representativo da difracção de raios X por diferentes planos atómicos de um cristal. [58] b) Difratómetro X'Pert PRO MRD da PANalytical existente no CENIMAT.

Num difractograma as interferências construtivas aparecem sob a forma de picos de difracção (caracterizados pelas suas posições, intensidades, larguras, etc) num espectro de intensidade em função do ângulo de difracção 2θ . Cada composto cristalino apresenta um padrão difractométrico característico, o que permite a identificação de espécies cristalinas por comparação sistemática da posição e intensidade de todos os picos de difracção do difractograma da espécie desconhecida com o difractograma padrão. No caso de amostras amorfas, devido à sua estrutura aleatória, os raios X são dispersos em todas as direcções e os difractogramas apresentam bandas largas ou ausência de picos. [1, 55, 58]

A estrutura dos filmes foi avaliada por difracção de raios X com recurso a um difratómetro PRO PANalytical X'Pert em geometria de Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$ acoplado) a partir da radiação da linha K_α de uma ampola de cobre ($\lambda_{Cu-K_\alpha} = 1,540598 \text{ \AA}$), para ângulos 2θ entre 20° e 80° .

2.2.3.2 Microscopia de força atómica – AFM

A microscopia de força atómica (AFM) surgiu do desenvolvimento da microscopia de efeito de túnel (STM - Scanning Tunneling Microscopy) pela necessidade de compensar a exigência de amostras condutoras. Em 1986 foi proposto por Binnig, Quate e Gerber um novo microscópio que ultrapassa este problema: em vez de medir corrente eléctrica de tunelamento para produção de imagens, mede forças em escala atómica

entre uma sonda e a superfície da amostra, o que permite analisar não só materiais condutores, mas também isolantes, que antes não era possível. [59, 60, 61]

A microscopia de força atómica é uma técnica de caracterização usada para obter informações morfológicas com elevada resolução ($\sim 10^{-9}$) a partir de uma ampla variedade de amostras. Esta técnica caracteriza-se pelo varrimento de uma sonda muito afiada ao longo da superfície da amostra, mantendo constante a força entre a sonda e a superfície. Normalmente, a sonda é formada por um braço de suporte (cantilever) de silício (Si) ou nitrato de silício (Si_3N_4) com uma ponta afiada integrada (tip). Quando a tip está suficientemente próxima da superfície da amostra a flexão vertical (deflexão) do cantilever ocorre principalmente devido às forças de van der Waals entre os átomos da tip e da superfície, mas existem outras forças menos significativas como as coulombianas ou magnéticas. O AFM tem como princípio básico o varrimento da superfície da amostra mantendo o contacto estreito e constante entre esta e a sonda através de um mecanismo de *feedback*. O movimento da tip é registado por um fotodetector sensível à posição através de um sinal laser reflectido no cantilever. Assim, o movimento do laser sobre o fotodetector fornece uma medida do movimento da sonda sobre a amostra, sendo esta configuração conhecida como alavanca óptica, sensível aos movimentos no ordem dos angströms. [60, 59, 61]

A Figura 2.16 esquematiza o funcionamento do AFM e mostra o AFM – Asylum MFP3D existente no CENIMAT.

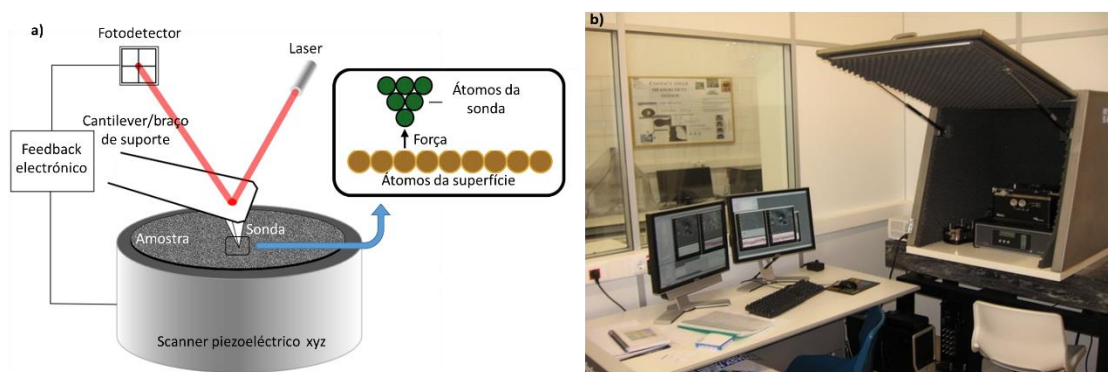


Figura 2.16 – a) Princípio de funcionamento do AFM. Adaptado de [61]. b) AFM – Asylum MFP3D existente no CENIMAT.

O movimento da sonda através da superfície é controlado por um *scanner*. Isto é normalmente feito a partir de um material piezoelétrico, que pode mover a sonda com elevada precisão nos eixos (x,y,z). O sinal do fotodetector passa através de um circuito de realimentação, que posiciona a amostra de forma a fazer o varrimento completo mantendo a distância entre esta e a sonda num valor definido, uma vez que o braço de suporte da sonda funciona como uma mola a força sonda-superfície também é fixa. O movimento em z, de forma a manter fixa a deflexão do cantilever é equivalente à topografia da amostra. [61]

Existem dois modos primários de operação num AFM em função da distância entre a tip e a amostra: modo de contacto (a ponta é colocada na zona repulsiva das forças interatómicas), não-contacto (a ponta é colocada na zona das forças atractivas) ou contacto intermitente, sendo o último uma combinação de características dos modos de contacto e não-contacto. Detalha-se apenas o modo de contacto por ser o usado neste trabalho.

Quando a tip se aproxima da superfície é inicialmente atraída devido a uma ampla gama de forças atractivas, como as forças de van der Waals, a atracção aumenta até ao ponto em que as orbitais electrónicas

dos átomos da superfície e da tip começam a repelir-se. Esta repulsão electrostática enfraquece a força atractiva à medida que a distância tip-superfície diminui. O conjunto de forças anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angströms (da ordem da distância característica de uma ligação química). Quando as forças se tornam positivas, os átomos da tip e da superfície da amostra estão em contacto, as forças líquidas aplicadas à tip são repulsivas. Este modo de operação é designado por Modo de Contacto, em que a força necessária à deflexão da viga e a deflexão medida são descritas pela lei de Hooke. [60, 59, 61]

Uma grande vantagem do AFM em comparação, por exemplo, com o SEM é a sua capacidade de operar em diversos ambientes: ao ar, em condições normais de pressão e temperatura, em vácuo ou em meio líquido. [39]

Neste trabalho, a morfologia da superfície foi investigada por microscopia de força atómica (AFM, Asilo MFP3D, figura 3.8) e as imagens topográficas analisadas no *software* de análise de dados Gwyddion.

Das diversas informações fornecidas por esta técnica de análise topográfica, no âmbito deste trabalho destaca-se a medida do desvio médio quadrático R_{rms} (Root Mean Square, dado pela equação 2.3). O quadrado representa a variação da altura do perfil da superfície em relação à altura média. Neste caso, o quadrado da altura aumenta o efeito das irregularidades que se afastam da média. [39, 62]

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h(x)|^2 dx} \quad (2.3)$$

A Figura 2.17 mostra o esquema da secção transversal de uma amostra, onde são definidas as variáveis utilizadas no cálculo de R_{rms} .

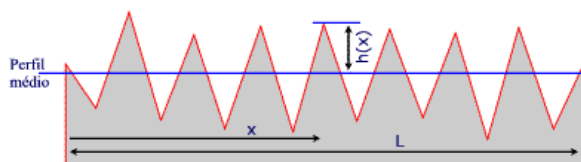


Figura 2.17 – Secção transversal de uma amostra, onde são definidas as variáveis utilizadas no cálculo de R_{rms} [62].

2.2.3.3 Microscopia electrónica de varrimento – SEM

O microscópio electrónico de varrimento (SEM - Scanning Electron Microscopy) surgiu do desenvolvimento do microscópio electrónico de transmissão (TEM - Transmission Electron Microscope) e é utilizado para obter imagens de alta resolução (na ordem dos nanómetros) da superfície de uma amostra.

O SEM opera em alto vácuo e utiliza um feixe focalizado de electrões de alta energia para gerar uma variedade de sinais na superfície de amostras sólidas. Os sinais resultantes das interações electrão-amostra revelam informações sobre a amostra, incluindo morfologia externa (textura), composição química, estrutura cristalina e orientação dos materiais que a compõem. Na maioria das aplicações, os dados são recolhidos através de uma área seleccionada da superfície da amostra, que varia entre 1 cm a 5 µm de largura analisada em modo de varrimento, utilizando técnicas convencionais de SEM (ampliação entre 20 X a 30.000 X, resolução espacial de 50 a 100 nm). [63]

Esta técnica tem como princípio básico o varrimento da amostra por um feixe de electrões produzido por uma fonte adequada, tipicamente um filamento de tungsténio ou um cátodo de emissão de campo. O

feixe de electrões é acelerado pela aplicação de um elevado potencial (por exemplo 20 kV) e passa através de um sistema de lentes e aberturas electromagnéticas para produzir um fino feixe de electrões. Estes electrões acelerados com quantidades significativas de energia cinética colidem com a superfície da amostra dissipando a energia na forma de uma variedade de sinais produzidos por interações electrão-amostra. Estes sinais incluem electrões secundários (que produzem imagens de SEM), electrões rectrodispersos (BSE), electrões rectrodispersos difratados (EBSD que são usados para determinar estruturas cristalinas e orientações de minerais), fotões (raios X característicos que são utilizados para a análise elementar), luz visível (catodoluminescência – CL), e calor. [63, 64] A Figura 2.18 mostra o SEM Zeiss Auriga Crossbeam microscope existente no CENIMAT.



Figura 2.18 – SEM Zeiss Auriga Crossbeam microscope existente no CENIMAT.

Os electrões secundários e rectrodispersos são frequentemente usados para produção de imagem: os electrões secundários são úteis para imagens morfológicas e topográficas, os electrões rectrodispersos são úteis na exibição de contrastes na composição em amostras multifásicas. [63, 64]

Em paralelo com o SEM pode usar-se a técnica FIB (Focused Ion Beam) que é em tudo similar ao primeiro exceptuando o facto do feixe incidente ser de iões. Esta técnica permite a análise da secção transversal de amostras pelo desgaste da sua superfície através do corte de fatias finas com um feixe de iões de gálio.

O SEM, quando usado em conjunto com técnicas de microanálise de raios X de energia dispersiva (EDX, EDS, EDAX), fornece informação acerca da composição da amostra. A interação do feixe de electrões com a amostra produz uma variedade de emissões, incluindo raios X. Um detector de dispersão de energia (EDS) é usado para separar os raios X característicos de diferentes elementos num espectro de energia, posteriormente analisado com o objectivo de determinar a abundância de elementos específicos. A técnica EDS pode ser utilizada para determinar a composição química num ponto específico da amostra ou para criar mapas de composição de elementos numa área de varrimento superior. [64, 65]

A microscopia electrónica de varrimento foi usada para avaliar a superfície, constituição da película dieléctrica e a espessura das camadas constituintes de TFTs.

2.2.4 Caracterização eléctrica de condensadores e TFTs

2.2.4.1 Caracterização eléctrica de condensadores MIS

Os condensadores foram produzidos numa estrutura MIS (metal-isolante-semicondutor): substratos de silício tipo p como eléctrodo inferior, filmes finos de Al_2O_3 depositados por *spin coating* como camada dieléctrica e eléctrodos superiores de alumínio depositados por evaporação térmica resistiva. Uma segunda camada de alumínio foi depositada (por evaporação térmica resistiva) na parte de trás do semicondutor para formar um contacto óhmico. Os eléctrodos superiores foram depositados com recurso a máscaras mecânicas onde se define a sua geometria circular com diâmetro de 1 mm e 2 mm, as dimensões deste eléctrodo definem as dimensões dos condensadores de placas paralelas.

O procedimento para realizar medições CV envolve a aplicação de tensões de polarização DC nos terminais do condensador ao mesmo tempo que se fazem as medições com um sinal AC, normalmente usam-se frequências entre 10 kHz e 10 MHz para estas medições (baixas frequências revelam características quase estáticas, enquanto as altas frequências são um indicativo do desempenho dinâmico).

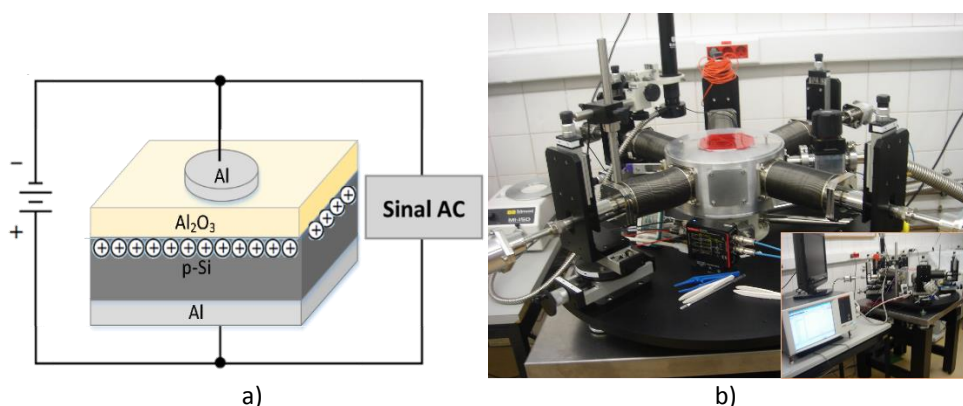


Figura 2.19 – a) Esquema do circuito utilizado para adquirir curvas CV. b) Analisador de parâmetros semicondutores Keithley 4200-SCS e microprovador Janis ST 500.

A caracterização de estruturas MIS através de curvas de capacidade em função da tensão é amplamente utilizada na obtenção de parâmetros eléctricos tanto do filme de óxido isolante quanto da interface entre este e o semicondutor.

As curvas CV foram obtidas para estruturas MIS com contactos metálicos de alumínio: um varrimento de tensão DC é aplicado no contacto metálico do condensador ao qual se sobrepõe um sinal AC com uma dada frequência, medindo-se a capacidade do dispositivo. Esta caracterização foi feita com recurso ao analisador de parâmetros semicondutores Keithley 4200-SCS que se encontra ligado ao microprovador Janis ST 500 para os vários regimes de funcionamento do condensador e diferentes frequências aplicadas.

Em medidas de corrente-tensão (IV) em estruturas MIS aplica-se uma diferença de potencial eléctrico entre as placas do condensador e mede-se a corrente resultante. Com isto, obtém-se informações acerca da corrente de fuga, tensão e campo de ruptura do filme dieléctrico, propriedades importantes do ponto de vista da fiabilidade dos dispositivos.

Neste tipo de medidas, a tensão é aumentada até ocorrer o rompimento físico e irreversível da camada dieléctrica. O valor da tensão para o qual isto acontece depende não só das propriedades do material, mas

também da sua espessura. No âmbito deste trabalho, torna-se interessante converter a tensão aplicada em campo eléctrico e comparar esta característica nos filmes com diferentes espessuras.

As curvas IV foram obtidas para estruturas MIS com contactos metálicos de alumínio, um varrimento de tensão DC é aplicada no contacto metálico do condensador, medindo-se a corrente que passa pelo circuito com recurso ao analisador de parâmetros semicondutores Keithley 4200-SCS que se encontra ligado ao microprovador Janis ST 500.

2.2.4.2 Caracterização eléctrica de TFTs

A caracterização eléctrica dos TFTs é feita pela obtenção das suas curvas características através de um analisador Agilent 4155C, ligado a um microprovador Cascade M150, instalado numa caixa escura para evitar a influência da luz ambiente nas medidas. Os parâmetros físicos que determinam a qualidade de um TFT são a mobilidade de efeito de campo (μ_{FE}) e saturação (μ_{SAT}), tensão limiar de funcionamento (V_T) a razão I_{on}/I_{off} e a variação sub-limiar de funcionamento. Estes parâmetros são obtidos com base nas curvas características de transferência e saída dos TFTs.

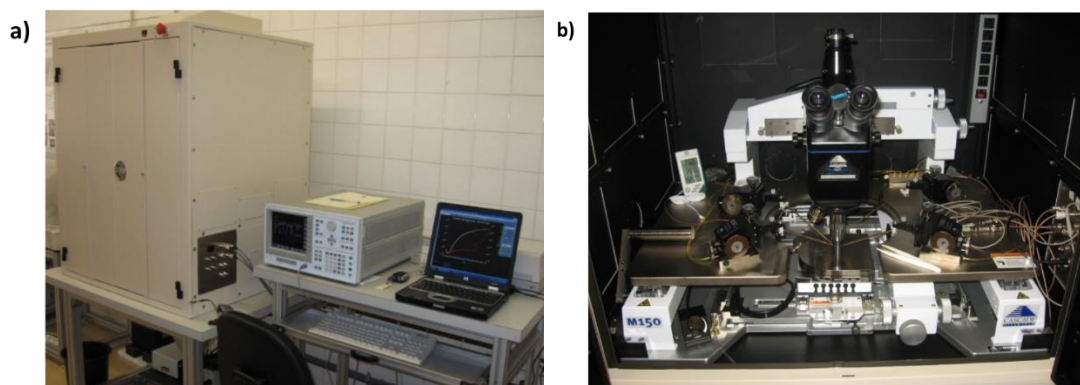


Figura 2.20 – a) Analisador Agilent 4155C e b) Microprovador Cascade M150

As curvas de transferência (ou de entrada) são obtidas pela medida da corrente que flui entre a fonte e o dreno (I_{DS}), para uma determinada tensão (V_{DS}), em função da tensão de porta (V_{GS}).

As curvas de saída são obtidas pela medida da corrente entre a fonte e o dreno (I_{DS}) em função de V_{DS} (entre a fonte e o dreno) para uma determinada tensão de porta (V_{GS}).

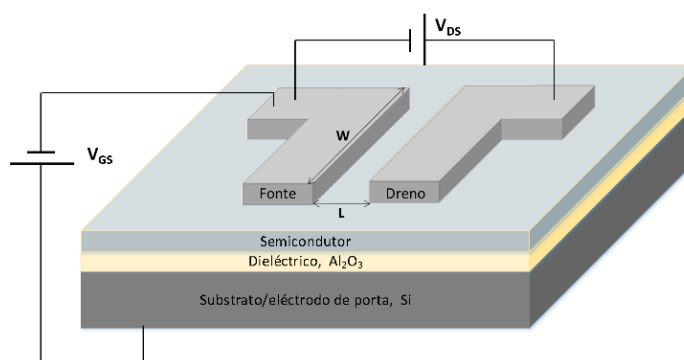


Figura 2.21 – Esquema do circuito utilizado para a caracterização eléctrica dos TFTs.

Capítulo 3 - Resultados: Caracterização de filmes finos de Al_2O_3 e ZTO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização de soluções precursoras e filmes finos de AlO_x em substratos de vidro ou silício. Foram produzidos filmes finos dielétricos com 2-metoxietanol e água ultra pura como solvente em substratos p-Si, variando o número de camadas depositadas e a temperatura de processamento. Estes substratos foram, posteriormente, integrados em condensadores e TFTs, com estrutura MIS e *staggered bottom gate*, respectivamente. Os dispositivos TFTs foram produzidos com óxido de gálio-índio-zinco (GIZO) como camada activa, depositada por pulverização catódica. Produziram-se, ainda, filmes finos de AlO_x em substratos de p-Si, através da deposição de 4 camadas da solução precursora com etanol e 2-ME como solvente, pela técnica de spin coating. Estes substratos foram integrados em TFTs com óxido de zinco-estanho (ZTO) como camada activa, produzido por pulverização catódica e por solução. Fez-se uma caracterização sistemática, de todas as amostras produzidas.

3.1 Caracterização térmica

Numa primeira fase, foi realizada a análise térmica das soluções precursoras de modo a investigar o comportamento da decomposição dos precursores de óxidos metálicos. Para isso foram realizadas medidas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento até uma temperatura de 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto em soluções precursoras previamente secas durante 12 h a 80 °C. A secagem das soluções precursoras evidencia a existência de picos na análise térmica. As Figuras seguintes mostram os resultados de DSC-TG para as soluções de AlO_x até 350 °C, uma vez que acima desta temperatura não são observados eventos adicionais.

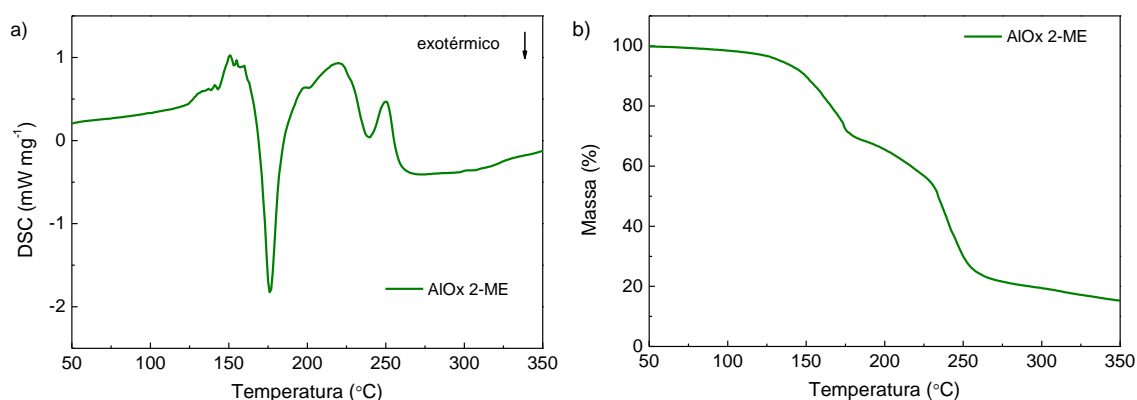


Figura 3.1 – Análise DSC-TG (a e b, respectivamente) da solução precursora de AlO_x com 2-metoxietanol (2-ME) como solvente.

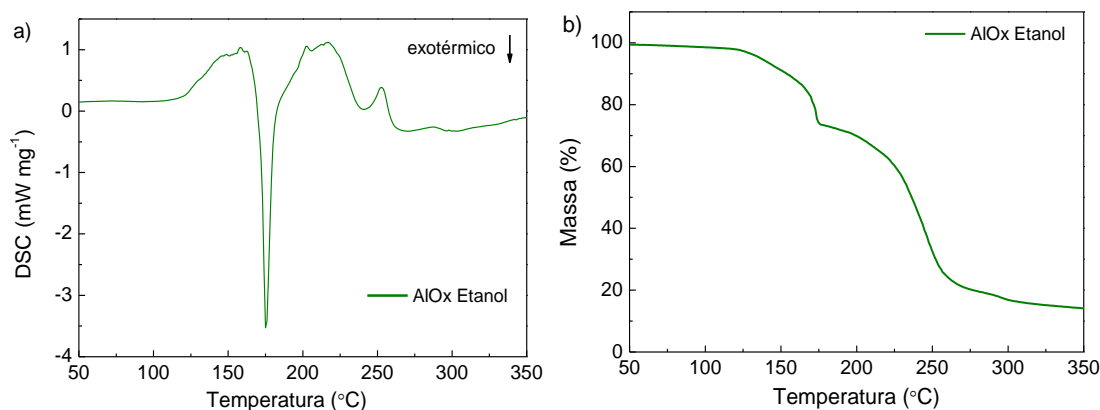


Figura 3.2 – Análise DSC-TG (a e b, respectivamente) da solução precursora de AlOx com etanol (EtOH) como solvente.

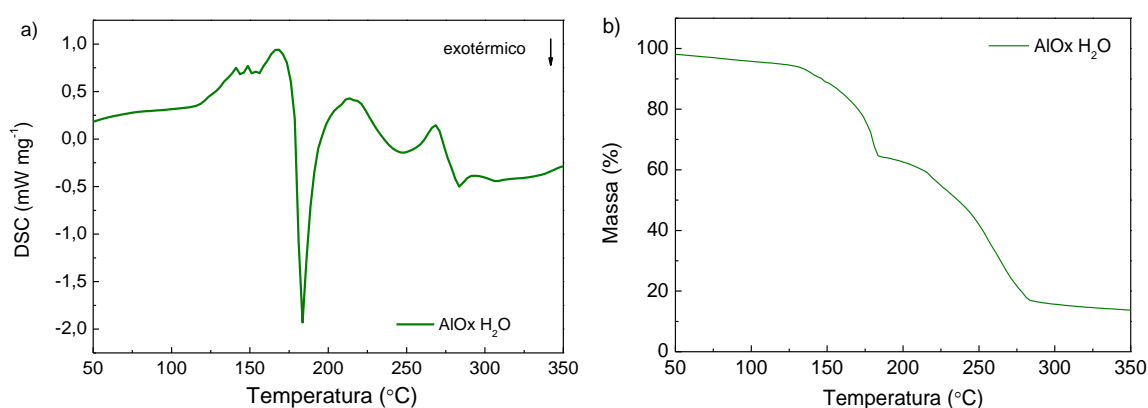


Figura 3.3 – Análise DSC-TG (a e b, respectivamente) da solução precursora de AlOx com água ultra pura (H₂O) como solvente.

Pela análise das figuras anteriores, verifica-se a existência de um intenso pico exotérmico obtido a 176 °C nas soluções precursoras com 2-metoxietanol e etanol como solvente, e uma consequente perda de massa para essa temperatura. Verifica-se ainda a presença de um pico menor de característica endotérmica a 250 °C que pode ser atribuído à degradação de produtos orgânicos residuais. [7] Para a solução precursora com água, o pico exotérmico ocorre aos 183 °C, em simultâneo com a perda de massa à mesma temperatura. Verifica-se também a existência do pico endotérmico a 268 °C. A temperatura da reacção de combustão para os vários solventes depende da energia de ligação específica dos ligandos com os iões de metal [22], isto pode explicar a diferença de temperatura de decomposição dos precursores para a solução com água.

Esta análise térmica permitiu a selecção da gama de temperaturas para a produção dos filmes dieléctricos, tendo-se optado pelas temperaturas 250 °C e 350 °C, uma vez que temperaturas abaixo dos 250 °C não mostram modulação eficaz de corrente entre os eléctrodos fonte e dreno. A necessidade de temperaturas de processamento maiores do que o expectável pode dever-se a diferenças no mecanismo de degradação dos precursores em volume ou sob a forma de filme fino.

O semiconductor ZTO obtido por solução também tira partido da reacção de auto-combustão. Neste sentido, foram realizadas medidas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento até uma temperatura de 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto em soluções precursoras previamente secas durante 12 h a 80 °C. A Figura 3.4 mostra os resultados de DSC-TG para as soluções de ZTO até 350 °C, uma vez que acima desta temperatura não são observados eventos adicionais.

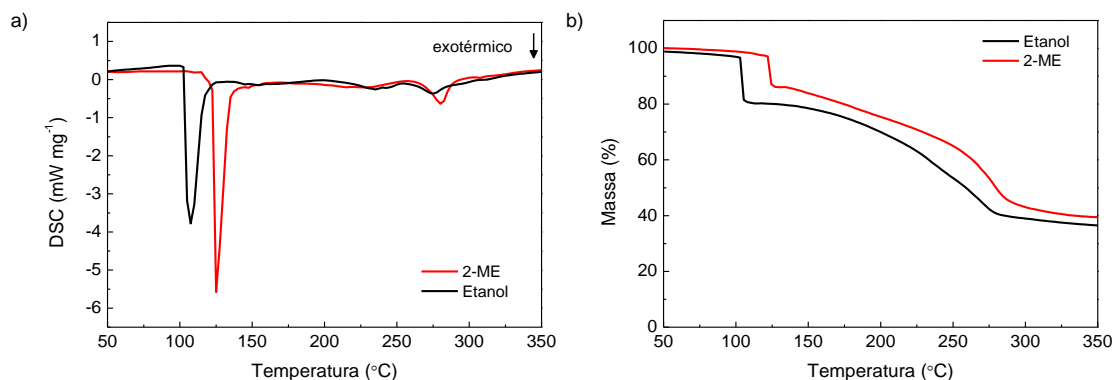


Figura 3.4 – Análise DSC-TG (a e b respectivamente) da solução precursora de ZTO com 2-ME e etanol como solvente.

A análise térmica revela intensos picos exotérmicos com a correspondente perda de massa a 125 °C e 108 °C (para o ZTO com 2-ME e etanol, respectivamente), que são atribuídos à ocorrência de uma reacção de combustão do combustível orgânico com os nitratos de metal. A temperatura de decomposição é ligeiramente menor para a solução precursora de ZTO com etanol, que pode estar relacionado com a diferença de temperatura de evaporação dos solventes (60 °C para o etanol e 125 °C por 2-ME). No entanto, esta característica não é exibida nas análises térmicas das soluções precursoras de AlO_x . É esperada a diferença de temperaturas entre a reacção de combustão de AlO_x e do ZTO já que esta depende da energia de ligação específica dos ligandos com os iões de metal em solução, que varia conforme o metal. [22] Isto também pode explicar a diferença na temperatura de decomposição dos precursores de ZTO com diferentes solventes, uma vez que a mistura de dois iões metálicos em solução conduz a um mecanismo de reacção mais complexo.

3.2 Caracterização óptica

3.2.1 Espectroscopia de UV-Vis

A técnica de espectroscopia de UV-Vis foi usada na avaliação da transmitância (T) de filmes finos de óxido de alumínio depositados sobre vidro, com recurso a um espectrofotómetro de duplo feixe PerkinElmer Lambda 950 UV/Vis/NIR, que permite obter valores de absorvância ou transmitância na gama dos infravermelhos, visível e ultravioleta. A Figura 3.5 mostra a variação da transmitância com o comprimento de onda da radiação incidente para as películas dieléctricas de AlO_x com 2-metoxietanol e água como solvente da solução precursora.

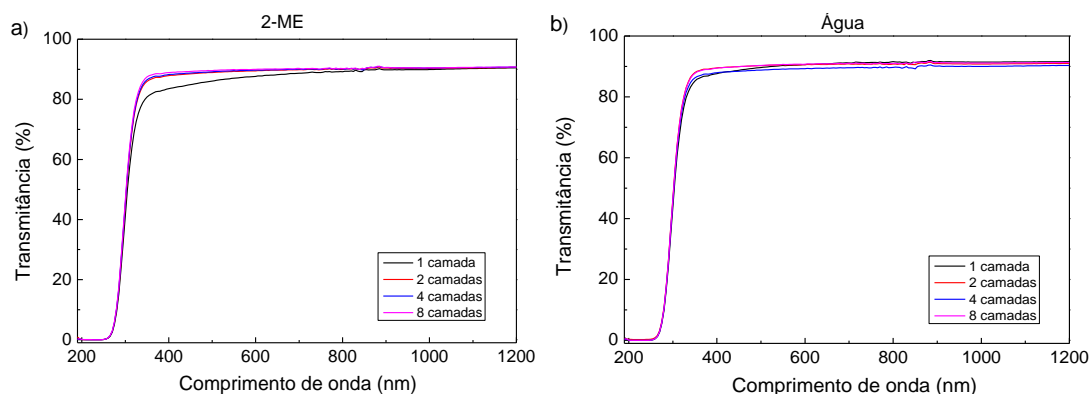


Figura 3.5 – Curvas de transmitância em função do comprimento de onda, para as soluções precursoras com a) 2-metoxietanol e b) água como solvente.

A transmitância foi medida com um intervalo de varrimento de 190 nm a 1200 nm, com incrementos de 5 nm. Pela análise da Figura 3.5, verifica-se que a transmitância se situa em redor dos 90% para comprimentos de onda de 300nm a 1200nm, em particular destaca-se a elevada transmitância na região do visível. Verifica-se ainda que não há variação significativa nas curvas de transmitância para as diferentes espessuras do filme dieléctrico. As diferentes temperaturas de síntese dos filmes finos também não produzem alterações na curva de transmitância, pelo que esses dados não são apresentados, apenas é exibida esta característica óptica para as amostras produzidas a 350°C.

Através da curva de transmitância pode calcular-se o coeficiente (α) de absorção do material, pela equação (3.1), onde d é a espessura do filme e T a transmitância. [28, 76]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.1)$$

O coeficiente de absorção e a energia do fotão incidente estão relacionados pela equação:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, ν é a frequência da radiação incidente, A uma constante que depende da energia do fotão, E_g é a energia do hiato óptico do material, h a constante de Planck e o expoente n depende do tipo de transição electrónica, $n = 1/2, 2, 3/2$ e 3 , que corresponde à transição directa permitida, indirecta permitida, proibida directa e indirecta proibida, respectivamente. Nos óxidos, ocorrem geralmente transições directas permitidas ($n = 1/2$).

A representação gráfica do coeficiente de absorção em função da energia da radiação transmitida ($(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$), de acordo com a equação (3.2), permite a determinação da energia do hiato óptico através da extrapolação da recta de regressão linear da curva obtida para $(\alpha h\nu)^2 = 0$. A energia do hiato óptico, E_g , corresponde à separação energética entre a banda de valência e a banda de condução.

A Figura 3.6 mostra o ajuste linear feito á curva ($(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$), onde se evidencia o valor da energia do hiato óptico para filmes finos obtidos através de soluções precursoras com 2-metoxietanol e água.

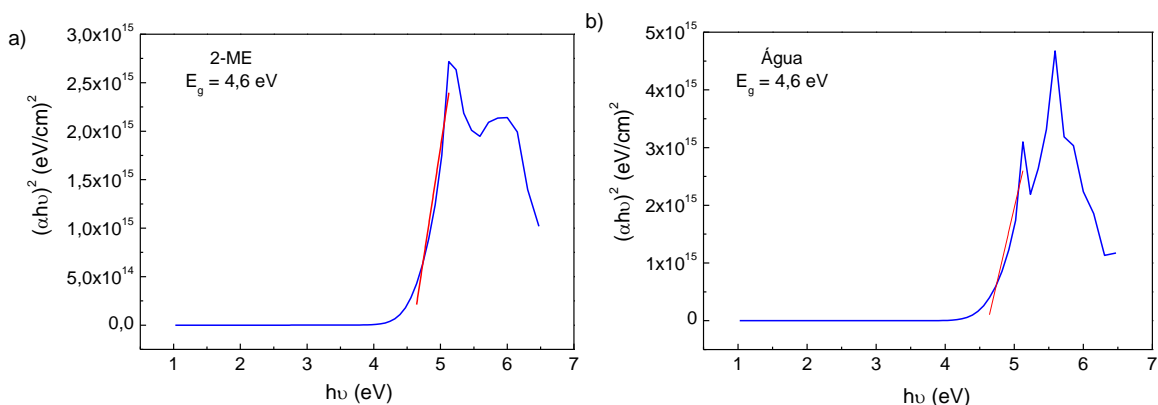


Figura 3.6 – Determinação do hiato óptico do filme dieléctrico com 1 camada de AlO_x , com a) 2-metoxietanol e b) água como solvente da solução precursora, através da representação gráfica de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

Este ajuste permitiu determinar um hiato óptico de 4,6 eV independentemente do solvente da solução precursora, no entanto este valor é mais baixo do que o esperado para este material [5], o que conduz a uma capacidade de isolamento eléctrico menor. Também não se verificaram diferenças no valor do hiato óptico para as diferentes espessuras dos filmes de AlO_x , isto acontece porque a transmitância também não apresenta diferenças significativas com o aumento de camadas do dieléctrico.

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica FT-IR foi utilizada com vista à identificação de elementos através de espectros característicos. Foram medidos os espectros dos filmes finos dieléctricos através da técnica de refletância total atenuada (ATR), para as várias camadas e temperaturas de processo, depositados sobre substratos de silício. Para uma análise rigorosa dos espectros obtidos, foi medida a contribuição do fundo para o espectro final. Trata-se de uma medição sem amostra que resulta num espectro que possui todas as características instrumentais. A subtração do espectro de fundo ao espectro medido da amostra garante que todas as características espectrais que se encontram presentes são rigorosamente, devido à amostra. Os dados foram adquiridos para um varrimento do número de onda de 4500 a 525 cm^{-1} , no entanto apenas se apresentam resultados até 2500 cm^{-1} ou 3100 cm^{-1} , uma vez que acima destes valores não são observados eventos adicionais.

As Figuras 3.7 e 3.8 mostram os espectros FT-IR dos filmes finos dieléctricos de AlO_x , com variação de solventes, espessura e temperatura.

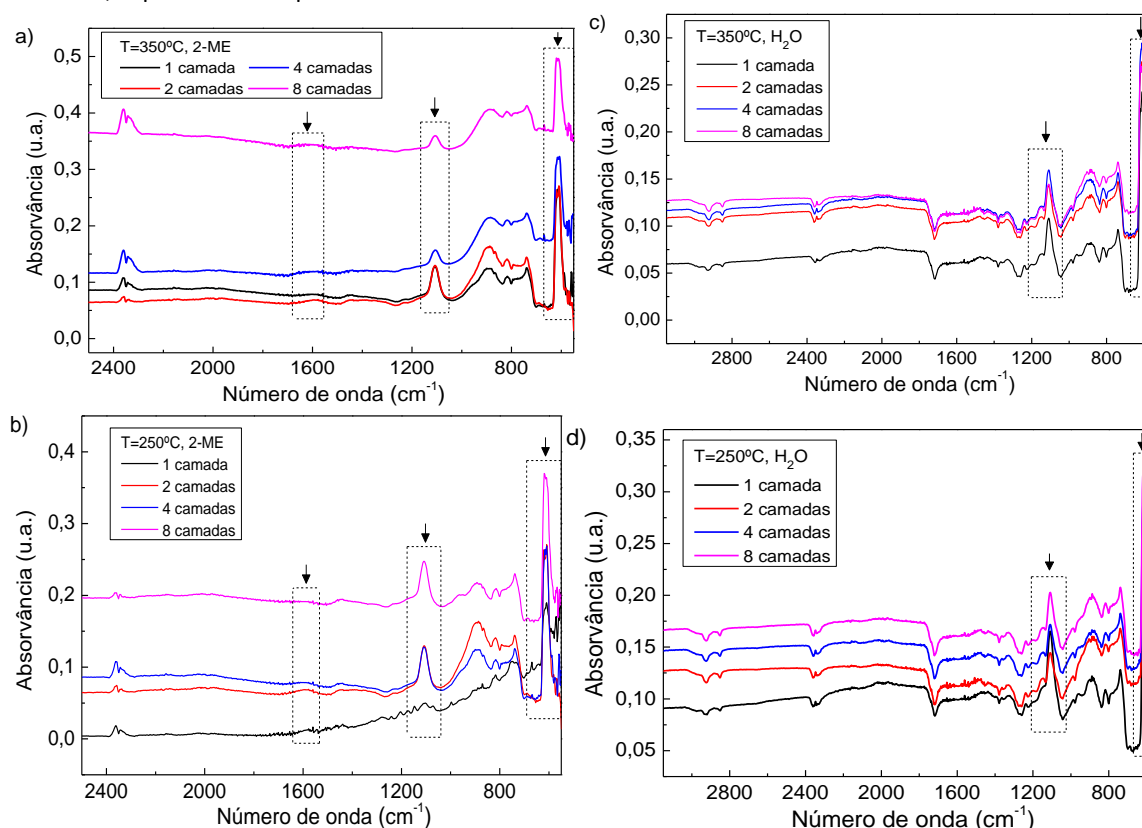


Figura 3.7 – Espectros FT-IR dos filmes finos dieléctricos de AlO_x , com (a, b) 2-metoxietanol e (c, d) e água como solvente da solução precursora, para temperaturas de processamento de 350°C e 250°C e variação do número de camadas depositadas.

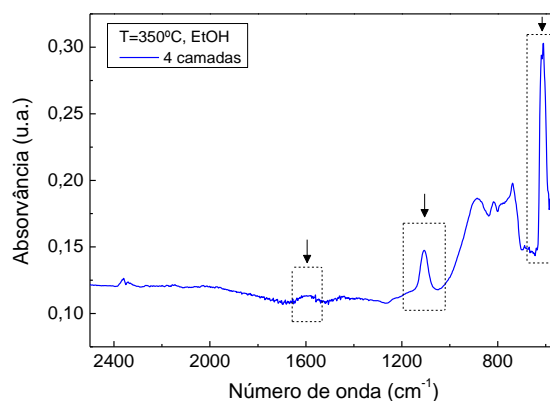


Figura 3.8 –Espectro FT-IR dos filmes finos dielétricos, com etanol como solvente da solução precursora, para uma temperatura de processamento 350°C.

Em primeira análise, verifica-se que a absorvância aumenta com o número de camadas depositadas de AlO_x , independentemente do solvente e da temperatura de processamento, isto indica um aumento da quantidade de matéria presente nas películas produzidas. Esta variação na absorvância é maior para os filmes de AlO_x produzidos com 2-metoxietanol o que pode antecipar uma espessura maior para estas películas, em comparação com AlO_x produzido com água.

Os espectros dos filmes produzidos a partir de soluções precursoras com os vários solventes, para diferentes temperaturas de processamento, apresentados na Figura 3.7 e 3.8, mostram uma estreita banda característica de Al-O-Al centrada em 610 cm^{-1} . Verifica-se, também, a presença de uma banda de vibração a 1100 cm^{-1} que denuncia a presença de iões de nitratos. [22] Isto pode indicar que a reacção não foi completa, o que é inconsistente com os resultados das análises térmicas que não mostram alterações acima dos 250°C . Esta inconsistência confirma a diferença entre os processos de decomposição em volume ou em filme. A presença de nitratos, NO_3^- , facilita a adsorção da água e também é caracterizada por uma banda de vibração OH centrada em 1600 cm^{-1} . [66]. A ausência da detecção deste pico característico para filmes de AlO_x produzidos com água pode dever-se à fraca espessura das camadas depositadas, que limita a quantidade de matéria existente distribuída na película e, por consequência, a sua detecção.

Os picos presentes nestes espectros confirmam a presença de alumina, AlO_x , essencial para a função dielétrica pretendida, no entanto verifica-se também a presença de contaminantes ou reagentes iniciais que podem comprometer as características eléctricas de dispositivos produzidos com este isolante.

3.2.3 Elipsometria espectroscópica

Os dados de elipsometria foram usados para avaliar a espessura dos filmes de AlO_x e o seu índice de refração. A modelação dos dados experimentais foi feita através de um modelo de 3 camadas (Figura 3.9) com recurso à fórmula de dispersão de um oscilador simples para simular a resposta do dielétrico, e um varrimento de energia de 1,5 eV até 6,5 eV. A camada superficial foi definida por 50% de Al_2O_3 e 50% de vazios para simular a rugosidade superficial.

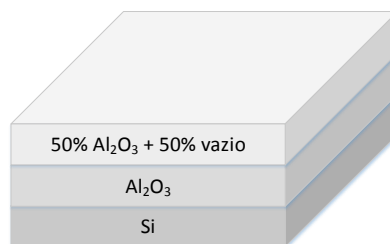


Figura 3.9 – Esquema do modelo de camadas utilizado para simular a estrutura de uma amostra constituída por Al_2O_3 sobre substratos de silício.

A Figura 3.10 mostra os resultados obtidos para o valor da espessura da película dielétrica em função do número de camadas depositadas da solução precursora.

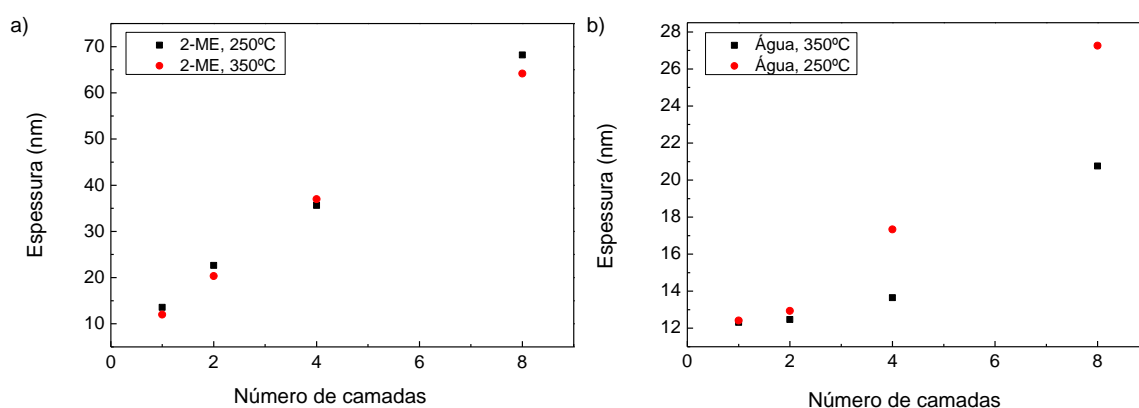


Figura 3.10 – Medidas de espessura em função da variação do número de camadas depositados de AlOx , com a) 2-metoxietanol e b) água como solvente.

O aumento do número de camadas depositadas a partir da solução precursora, com os diferentes solventes, promove o aumento da espessura final da película dielétrica. No entanto, este crescimento é mais pronunciado para as soluções precursoras com 2-ME, que pode ser atribuído à sua maior viscosidade ($\eta=1,375 \text{ mPa.s}$ a 30°C) relativamente à água ($\eta=0,7975 \text{ mPa.s}$ a 30°C). [7] Para as soluções precursoras com água, o crescimento da película não é tão pronunciado, isto pode dever-se à densificação do filme em vez do seu crescimento efectivo. O índice de refração das películas dielétricas foi determinado em função do comprimento de onda, para as várias camadas e temperaturas de processamento. No entanto os valores obtidos e a sua variação para as diferentes espessuras são bastante superiores ao esperado (motivo pelo qual não são apresentados) o que significa que possivelmente a modulação efectuada para a determinação das características destas películas não foi a mais indicada. Isto acontece porque, por definição, a alumina do modelo tem uma elevada pureza, bem diferente do que acontece para o mesmo material produzido por solução, que pode conter um elevado número de impurezas ou reagentes iniciais.

Um índice de refração superior para as películas de AlOx preparadas com água, quando comparadas com as películas preparadas com 2-metoxietanol, poderia ser um indicativo de que se obtêm estruturas mais densas quando se utiliza água como solvente, o que justificaria o fraco crescimento efectivo destas películas com o aumento do número de camadas.

3.3 Caracterização estrutural e morfológica

A estrutura de filmes finos de AlO_x , depositados sobre substratos de vidro, foi avaliada por difracção de raios X. A ausência de picos de difracção no difratograma de raios X (Figura 3.11) evidencia a estrutura amorfa das películas depositadas, independentemente do solvente da solução precursora e da temperatura de processamento.

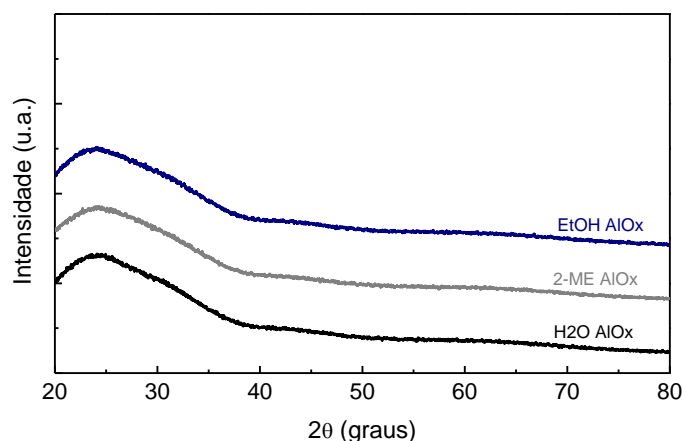


Figura 3.11 – Difratograma de raios-X de filmes de AlO_x com 2-metoxietanol (2-ME), etanol (EtOH) e água (H_2O), produzidos a 350°C em substratos de vidro.

A estrutura amorfa é um dos principais requisitos para os materiais dielétricos uma vez que permitem temperaturas de processamento mais baixas (relativamente a estruturas cristalinas), apresentam superfícies mais lisas e uniformes, mas principalmente porque as estruturas amorfas potenciam a redução da corrente de fuga devido à ausência de caminhos como as fronteiras de grão. [3]

A estrutura de filmes finos de ZTO também foi avaliada por difracção de raios X, tendo-se confirmado o seu carácter amorfo, de acordo com a Figura 3.12.

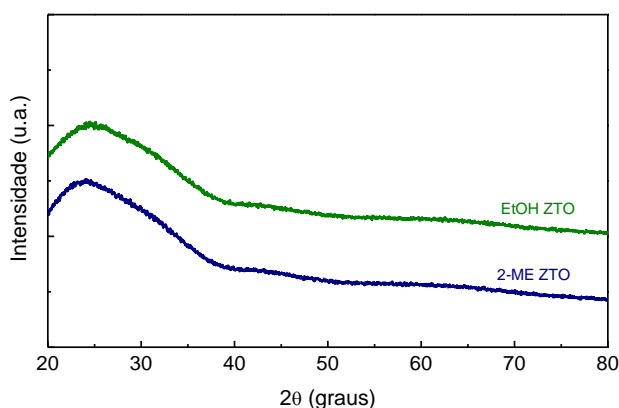
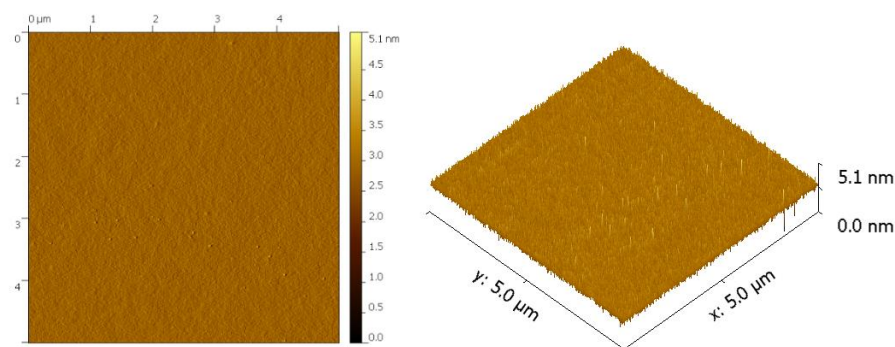


Figura 3.12 – Difratograma de raios-X de filmes de ZTO com 2-metoxietanol (2-ME) e etanol (EtOH), produzidos a 350°C em substratos de vidro.

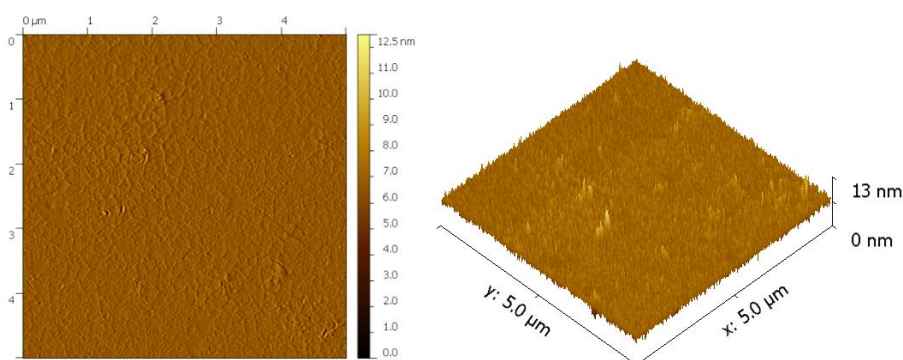
A microscopia de força atómica foi utilizada para estudar a morfologia da superfície dos filmes finos dielétricos depositados sobre substratos de silício. As imagens topográficas foram analisadas no *software* de análise de dados *Gwyddion*.

As imagens da superfície (Figura 3.13) foram obtidas em modo de contacto e a sua análise permitiu a determinação da rugosidade superficial, R_{rms} .

a)



b)



c)

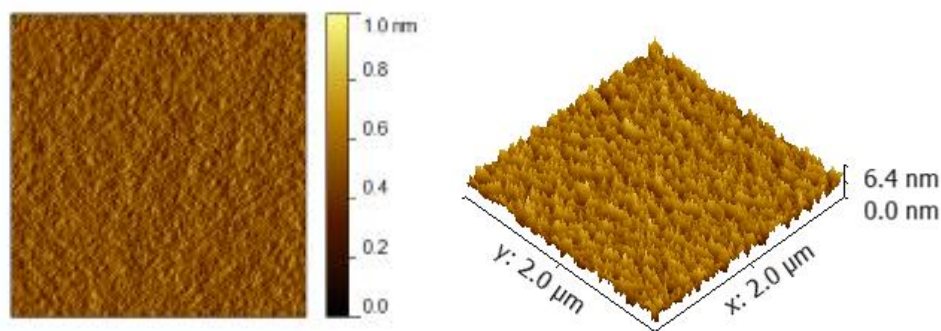


Figura 3.13 – Imagens em amplitude (esquerda) e tridimensionais (direita) de filmes finos dielétricos de AlO_x a partir de soluções precursoras com (a) 2-metoxietanol, (b) água e (c) etanol, obtidas por microscopia de força atómica numa área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ou $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

Para os filmes finos de AlO_x com 2-metoxietanol obteve-se uma rugosidade, R_{rms} , de 0,25 nm, este valor aumenta para 0,91 nm quando se utiliza água como solvente da solução precursora. Para as soluções preparadas com etanol, os filmes finos produzidos apresentam uma rugosidade R_{rms} de 0,21 nm.

Posteriormente, os filmes finos dielétricos foram integrados em TFTs com GIZO (AlO_x produzido com 2-ME e água) ou ZTO (AlO_x produzido com 2-ME e etanol) como camada activa. A Figura 3.14 mostra imagens da superfície $\text{Si}/\text{AlO}_x/\text{ZTO}$ e respectivo valor da rugosidade superficial, com ZTO obtido por sputtering ou por solução, com 2-metoxietanol e etanol como solvente das soluções precursoras (para o dielétrico e semiconductor).

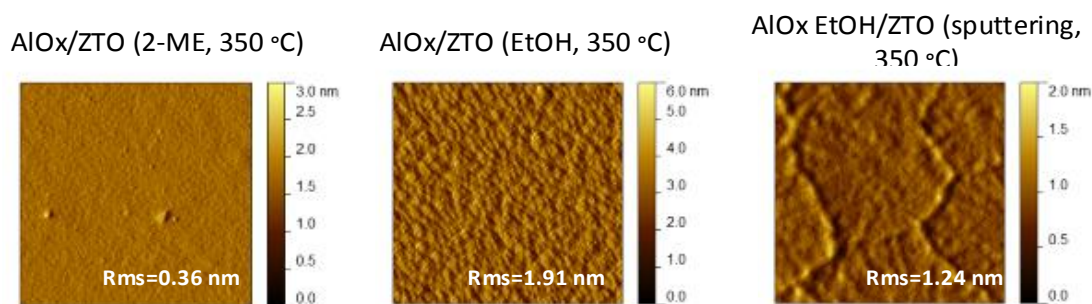


Figura 3.14 – Imagens em amplitude de estruturas Si/AlO_x/ZTO, com variação do solvente das soluções precursoras e ZTO depositado por sputtering, obtidas por microscopia de força atómica numa área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

As superfícies preparadas com etanol revelaram ser as mais rugosas com um valor $R_{\text{RMS}}=1,91\text{nm}$, isto acontece devido à menor solubilidade verificada para os precursores de ZTO em etanol. As soluções de ZTO preparadas com 2-metoxietanol apresentam uma rugosidade inferior à da camada dielétrica com o mesmo solvente.

A microscopia electrónica de varrimento foi usada para avaliar a superfície e constituição da película dielétrica. Numa primeira fase foi avaliada a superfície da camada dielétrica com os diferentes solventes, os resultados são mostrados na Figura 3.15.

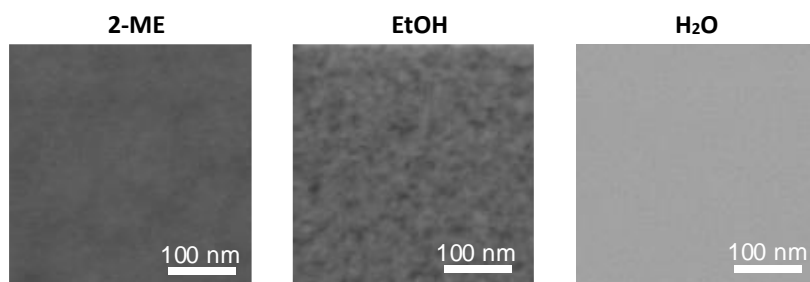


Figura 3.15 – Caracterização morfológica da superfície de filmes dielétricos AlO_x, com 4 camadas, produzidos a 350 °C por auto-combustão através de soluções precursoras com 2-metoxietanol (2-ME), etanol (EtOH) e água ultra pura como solvente.

As imagens obtidas por SEM evidenciam as superfícies lisas e uniformes dos filmes depositados, e confirmam o seu carácter amorfo.

Outro aspecto importante na caracterização da camada dielétrica é a determinação da sua composição elementar, esta caracterização foi feita com recurso ao SEM equipado com detectores de energia dispersiva de raios X (EDS). Esta análise é pontual e permite a determinação dos elementos químicos constituintes da amostra, através da identificação das linhas de raios X característicos específicas dos elementos constituintes. A microanálise é feita através da radiação X emitida pela amostra quando sujeita a um feixe de electrões primário, permitindo o presente detector EDS identificar todos os elementos com $Z>4$. A Figura 3.16 evidencia os elementos constituintes dos filmes de AlO_x numa análise SEM-EDS.

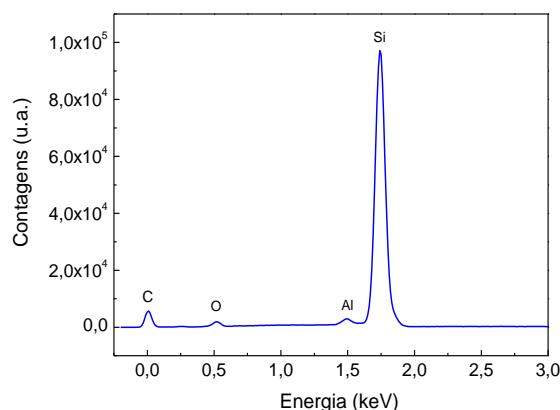


Figura 3.16 – Análise SEM-EDS da camada dielétrica de AlO_x depositada sobre um substrato de silício.

A análise EDS foi efectuada com um varrimento de energia até 20keV, no entanto apresentam-se apenas os resultados até 3keV, uma vez que acima desse valor não são observados eventos adicionais. Na Figura 3.16, é possível identificar 4 elementos constituintes da amostra: a forte presença do silício deve-se ao facto deste ser o material constituinte do substrato.

A presença de Al e O denuncia a formação de alumina, no entanto as quantidades de oxigénio medidas são também resultado do óxido nativo do silício. Foi detectada a presença de carbono resultante de resíduos orgânicos. As películas produzidas apresentam uma distribuição uniforme de alumínio, de acordo com a Figura 3.17, o que indica que a formação da alumina ocorre em toda a superfície.

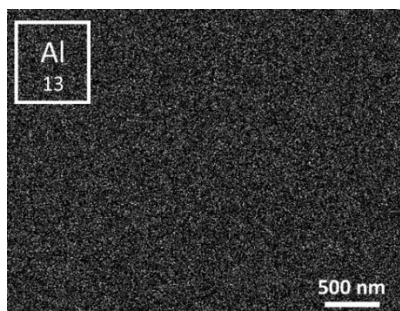


Figura 3.17 – Distribuição de alumínio em películas de AlO_x , obtida por mapeamento por SEM-EDS.

A técnica SEM-FIB foi utilizada para averiguar a morfologia dos TFTs produzidos com AlO_x e ZTO por solução e solução/sputtering, respectivamente. A Figura 3.18 mostra imagens da secção transversal das amostras produzidas, onde é possível distinguir as camadas constituintes dos dispositivos e avaliar a sua espessura.

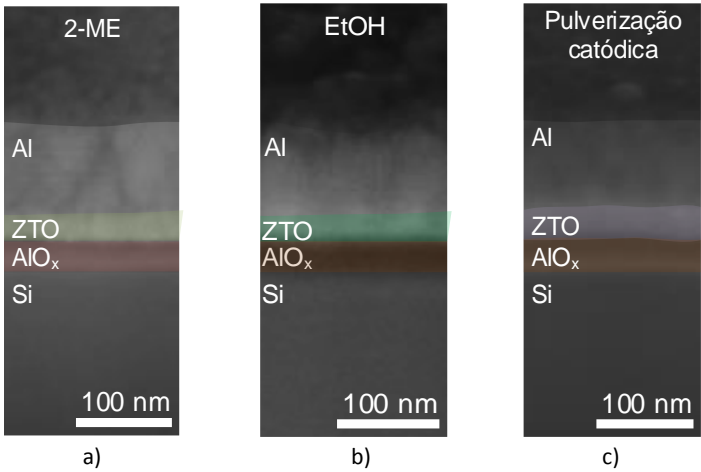


Figura 3.18 – Caracterização morfológica das camadas constituintes dos TFTs, com ZTO como camada activa produzido por: a,b) solução e por c) pulverização catódica. As imagens apresentam uma coloração artificial para uma melhor distinção entre as camadas constituintes dos TFT.

Nas imagens da secção transversal obtidas por SEM-FIB é possível distinguir claramente as várias camadas constituintes dos TFTs, a camada de AlO_x foi depositada sobre substratos de silício (p-Si), seguida da deposição da camada activa, ZTO. Por último, os contactos fonte e dreno de alumínio foram depositados com uma espessura média de 100 nm.

De acordo com a Figura 3.18, calculou-se a espessura média das camadas constituintes dos TFTs, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Espessuras calculadas através de imagens de secção transversal, obtidas por SEM-FIB, das camadas constituintes dos TFTs.

	AlO _x (2-ME)	ZTO (2-ME)	AlO _x (EtOH)	ZTO (EtOH)	AlO _x (EtOH)	ZTO (sputtered)
d _{médio} (nm)	38	22	40	18	40	33

A espessura da película de AlO_x com 4 camadas medida por SEM-FIB está de acordo com o valor obtido pela técnica de elipsometria: 38 nm e 37 nm, respectivamente.

Capítulo 4 - Resultados: Caracterização eléctrica de condensadores e TFTs

4.1 Caracterização eléctrica de condensadores

O estudo de estruturas de metal-isolante-semicondutor (MIS) assume um papel fundamental na optimização de dispositivos semicondutores. A qualidade destes dispositivos depende fortemente das características do material isolante (onde se destaca a constante e resistência dieléctrica) e das propriedades de interface isolante-semicondutor.

A caracterização eléctrica de estruturas MIS por curvas de capacidade-tensão (CV), corrente-tensão (IV) e capacidade-frequência (Cf) permite obter informações sobre a corrente de fuga nos dispositivos, e estimar grandezas como a constante dieléctrica e o campo de ruptura da camada dieléctrica. Esta caracterização foi feita para frequências na gama dos 100 KHz até 1MHz.

Para este estudo foram produzidos condensadores com estruturas MIS com AlO_x como camada dieléctrica, variando o número de camadas depositadas, o solvente da solução precursora e a temperatura de processamento. A camada dieléctrica foi depositada por spin-coating sobre substratos de silício tipo-p e os eléctrodos superiores de alumínio por evaporação térmica resistiva (com uma espessura de 100 nm) através de máscara mecânica. Uma película alumínio de 100 nm de espessura foi também depositada na parte traseira dos substratos de silício de forma a melhorar o contacto eléctrico.

Estes eléctrodos apresentam diferentes dimensões: o eléctrodo menor tem um diâmetro médio de 1 mm e o maior de 2 mm, a que corresponde uma área de $8,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ e $34,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, respectivamente.

Nas curvas CV, a capacidade do óxido corresponde à capacidade máxima medida na região de acumulação, de acordo com a secção 1.5. A partir deste valor obteve-se a constante dieléctrica k do material, por manipulação da equação (1.4).

As curvas Cf permitem avaliar as alterações na capacidade em função da frequência do sinal AC, para as diferentes tensões V_G aplicadas.

As curvas IV permitem determinar o comportamento da corrente que passa através do dispositivo em função da tensão aplicada na porta. A camada dieléctrica deixa de isolar quando se verifica um aumento acentuado na passagem de corrente através do condensador para uma determinada tensão, ocorre a ruptura do dieléctrico que passa a permitir a passagem de cargas de uma placa para a outra.[24,67] Esta ruptura pode acontecer por diversos factores, como as condições de interface substrato-dieléctrico, dieléctrico-eléctrodo de porta ou ainda as interfaces entre as camadas deste material. A ruptura pode também dever-se à polarização do condensador através da tensão aplicada no eléctrodo de porta, na região de acumulação com V_G variável. A medida da corrente em função do aumento de $|V_G|$ permite determinar a tensão de ruptura do dieléctrico. Através das medidas das curvas IV determinou-se a densidade de corrente de fuga em função da tensão aplicada na porta.

Influência do tamanho dos eléctrodos e do recozimento final

Obtiveram-se as curvas de capacidade-tensão para estruturas MIS (Figura 4.1 e 4.2), com filmes finos de AlO_x produzidos por auto-combustão através de soluções precursoras com 2-metoxietanol e água como

solvente. Estes dispositivos foram produzidos a uma temperatura de 350°C, tendo-se obtido uma espessura aproximada de 12 nm, de acordo com os dados de elipsometria (Figura 3.10).

O dielétrico utilizado no interior do condensador para separar as placas condutoras não é um isolante perfeito, resultando sempre numa pequena corrente de fuga através deste material, devido à influência do campo eléctrico criado pelo potencial aplicado nos eléctrodos.

A tensão DC, traduzida através da aplicação de V_G , faz um varrimento lento (0,1 – 0,2 V) ao mesmo tempo que é medida a capacidade do condensador. O sinal AC sobreposto a esta tensão influencia o comportamento dos portadores de carga no semiconductor, que respondem a alterações no campo eléctrico aplicado com um tempo característico necessário para a sua redistribuição em função desta alteração. Este tempo é designado por relaxação dielétrica, e para os portadores maioritários é da ordem dos 10^{-12} s, significativamente menor que a frequência do sinal AC, com um período de 10 μ s, 2 μ s e 1 μ s, para frequências de 100kHz, 500kHz e 1MHz, respectivamente. Isto significa que para altas frequências a medida da capacidade do dielétrico apresenta pequenas variações, de acordo com a Figura 4.1 e 4.2 o aumento da frequência do sinal AC provoca a diminuição do valor da capacidade na região de acumulação, uma vez que o período da frequência aplicada se aproxima do tempo de relaxação dielétrica. Este comportamento foi observado na maioria dos condensadores MIS produzidos, no entanto também se verificou que em algumas situações o valor da capacidade na região de acumulação não se altera com a frequência (Figura 4.2 c).

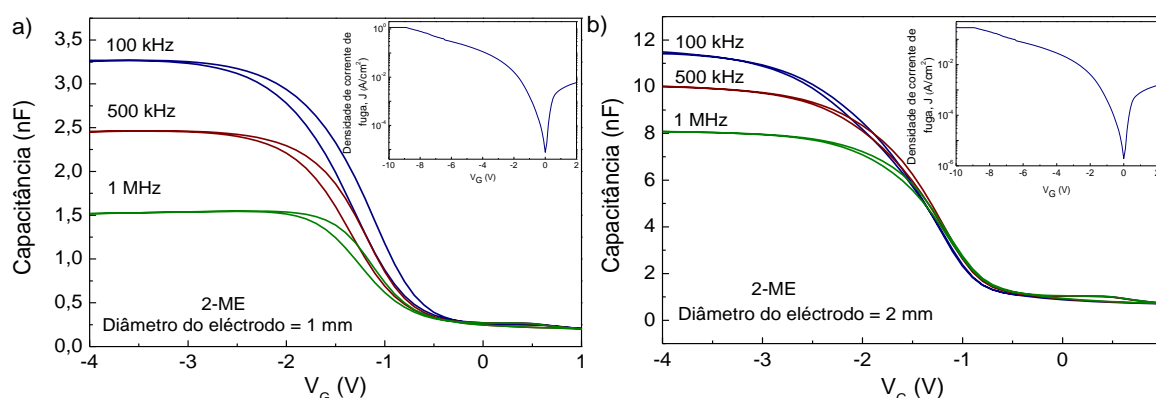


Figura 4.1 – Curvas de capacidade-tensão para condensadores de placas circulares com (a) 1 mm e (b) 2 mm com 1 camada de AlO_x produzido com 2-ME a 350 °C.

O valor da capacidade do dielétrico (AlO_x com 2-ME) aumenta linearmente com a área dos eléctrodos. Obteve-se uma capacidade por unidade de área de 408 nF/cm² e 332 nF/cm² a que corresponde uma constante dielétrica de 5,5 e 4,5 para os eléctrodos com 1 mm e 2 mm de diâmetro, respectivamente, a uma frequência de 100 kHz. Para o dielétrico produzido com água (Figura 4.2) obteve-se uma capacidade por unidade de área de 610 nF/cm² e 413 nF/cm² a que corresponde uma constante dielétrica de 8,2 e 5,6 para os eléctrodos com 1 mm e 2 mm de diâmetro, respectivamente, a uma frequência de 100 kHz. Os valores da constante dielétrica são mais baixos do que o esperado para este isolante [68], e mais baixos quando preparados com 2-ME relativamente à sua preparação com água, o que pode indicar que a reacção não é completa ou que gera uma maior percentagem de defeitos, uma vez que a espessura é sensivelmente a mesma para os dois solventes. Este valor também é menor para eléctrodos maiores, uma vez que é abrangida uma área maior do dielétrico logo aumenta a probabilidade de existência de defeitos. A natureza da reacção de combustão pode, também contribuir para uma constante dielétrica inferior, devido à libertação de produtos gasosos que podem originar alguma porosidade dentro dos filmes de AlO_x .

A existência de histerese nas curvas CV de condensadores com AlO_x está relacionada com a existência de estados armadilhados que capturam e libertam portadores de carga quando o dielétrico é polarizado. [1]

Depois de caracterizadas, as estruturas MIS com AlO_x preparado com água foram submetidas a uma temperatura de recozimento de 100°C durante uma hora, e novamente caracterizadas. A Figura 4.2 (b, d) mostra as curvas CV para estes dispositivos.

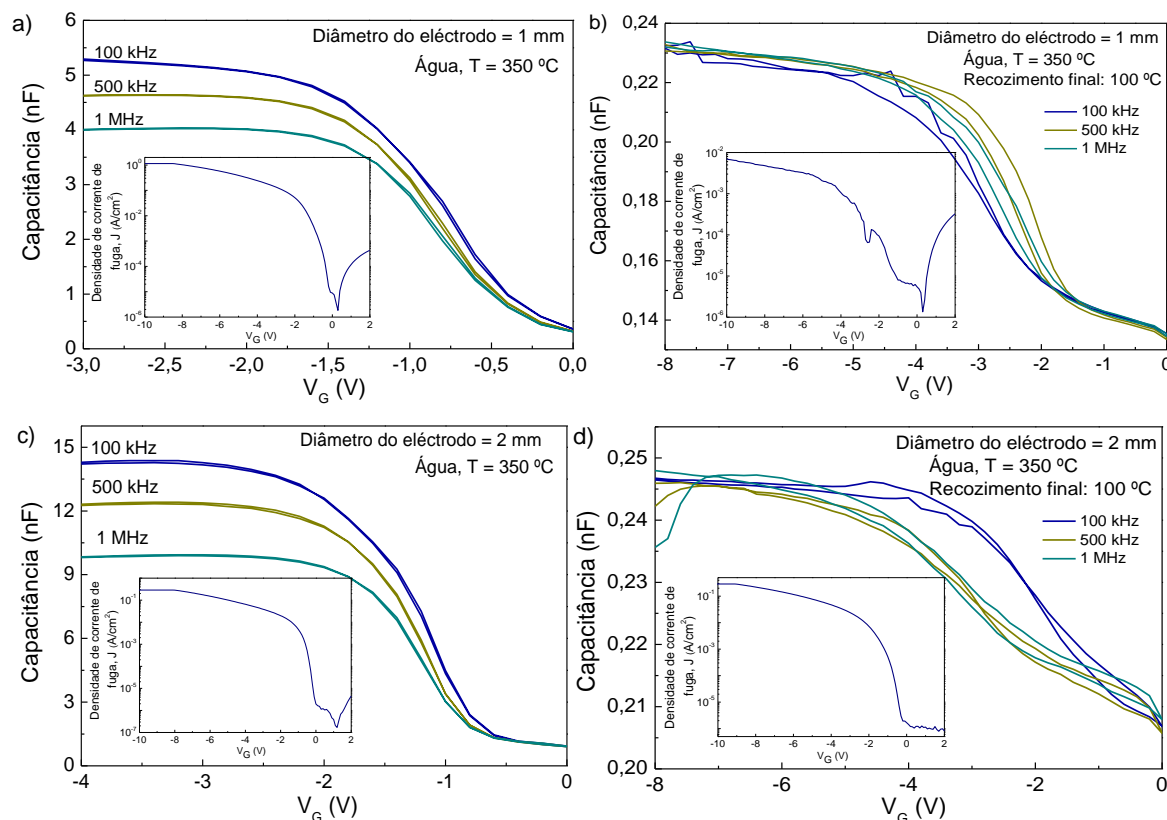


Figura 4.2 – Curvas de capacidade-tensão para condensadores de placas circulares com (a) 1 mm e (c) 2 mm de diâmetro e efeito da temperatura de pós-recozimento para os mesmos dispositivos, (b) e (d) respectivamente.

Os dispositivos, quando sujeitos a um pós-recozimento, apresentam uma capacidade significativamente mais baixa e maior histerese, sendo necessário um valor maior de $|V_G|$ para se medir a capacidade na zona de depleção do condensador, no entanto a corrente de fuga diminui. Este comportamento pode dever-se ao efeito dos dipolos da água adsorvida pelo material. A maior capacidade do óxido de alumínio produzido com água relativamente à sua preparação com 2-metoxietanol, apesar das camadas deste óxido apresentarem aproximadamente a mesma espessura, pode dever-se à elevada constante dielétrica da água ($k=78,5$ a 25 °C [24])

Influência da espessura e temperatura de processamento da camada dielétrica

Com a intenção de estudar o efeito da espessura da camada dielétrica nas propriedades eléctricas de estruturas MIS, obtiveram-se as curvas CV, Cf e IV para condensadores com AlO_x como camada dielétrica, produzida com 2-metoxietanol, água e etanol como solventes das soluções precursoras, para temperaturas de processamento de 350°C e 250°C. A característica capacidade-frequência é apresentada apenas para

tensões de porta na região de acumulação. A partir da característica corrente-tensão, obteve-se a variação da densidade de corrente de fuga em função da tensão aplicada na porta. As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram as curvas obtidas, para uma tensão AC com amplitude de 100 mV e uma frequência de 100 kHz.

A Figura 4.4 apresenta as características eléctricas de estruturas MIS produzidas com 2-metoxietanol como solvente da solução precursora, preparadas a 350 °C.

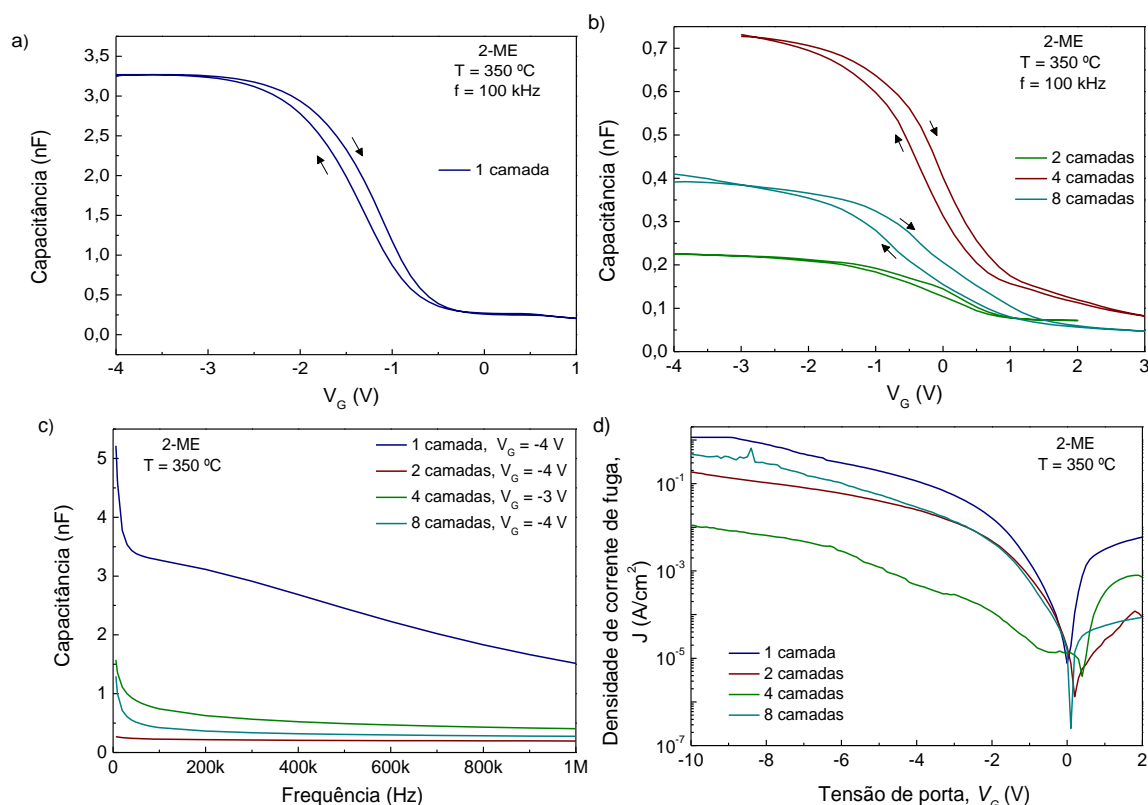


Figura 4.3 – Curvas (a,b) CV (a 100 kHz), (c) Cf, e (d) variação da densidade de corrente de fuga em função de V_G para estruturas MIS com AlO_x com 2-metoxietanol processado a 350°C.

De acordo a Figura 4.3 e 4.4 (a,b) as curvas de capacidade-tensão apresentam uma tendência para a diminuição do valor da capacidade dos condensadores, em função da sua espessura, o que está de acordo com a equação (1.4). Em média, as estruturas MIS produzidas a 250 °C possuem uma capacidade ligeiramente inferior às estruturas produzidas a uma temperatura superior. Uma vez que a temperatura não altera significativamente a espessura final da camada dielétrica, com um crescimento médio de 7,9 nm por camada, as diferenças no valor da capacidade podem dever-se à degradação incompleta dos reagentes com a diminuição da temperatura. Verifica-se também que as curvas se encontram deslocadas para valores negativos de tensão aplicada no eléctrodo de porta, o que pode indicar a presença de cargas positivas na camada dielétrica.

A característica CV é obtida através da medição de capacidade de tensões negativas para positivas e, novamente, para negativas, o que permite confirmar a existência de histerese nestas medidas. As curvas CV mostram histerese no sentido horário, independentemente do solvente ou temperatura de processamento, que é atribuída ao armadilhamento de cargas na camada dielétrica provenientes do metal. [77]

A Figura 4.4 apresenta as características eléctricas de estruturas MIS produzidas com 2-metoxietanol como solvente da solução precursora, preparadas a 250 °C.

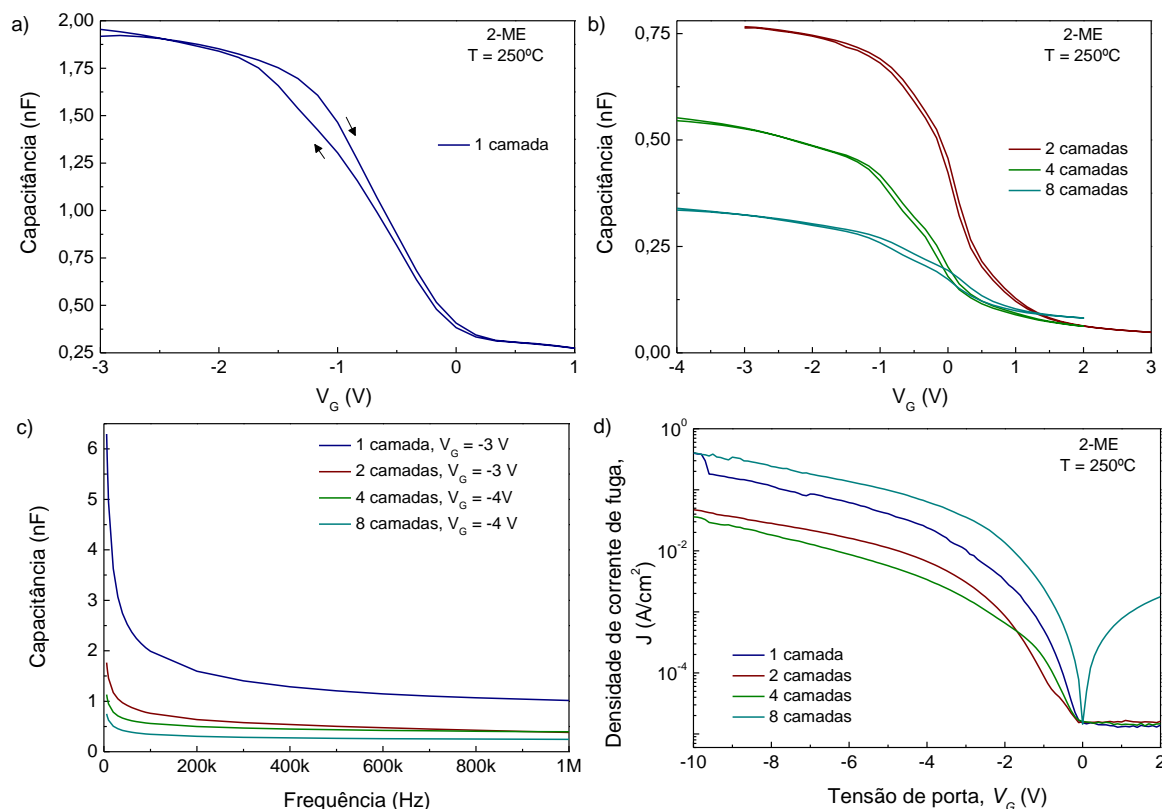


Figura 4.4 – Curvas (a,b) CV (a 100 kHz), (c) Cf, (d) e variação da densidade de corrente de fuga em função da tensão aplicada na porta para estruturas MIS com AlO_x com 2-metoxietanol processado a 250°C.

A tabela 4.1 resume os valores obtidos para a característica capacidade-tensão e o valor da constante dielétrica k calculada, para as duas temperaturas de processamento destes dispositivos.

Tabela 4.1 – Valor de espessura, capacidade e constante dielétrica para as estruturas MIS produzidas com 2-metoxietanol como solvente da solução precursora.

Solvente da solução precursora	Números de camadas depositadas	T = 350 °C			T = 250 °C		
		Espessura (nm)	Capacidade (nF/cm ²)	Contante dielétrica, k	Espessura (nm)	Capacidade (nF/cm ²)	Contante dielétrica, k
2-ME	1 camada	11,97	408	5,50	13,58	222	3,40
	2 camadas	20,33	26,4	0,61	22,66	87,4	2,24
	4 camadas	36,99	84	3,51	35,63	62	2,50
	8 camadas	64,16	46	3,33	68,20	37	2,83

Os valores da constante dielétrica (Tabela 4.1) são mais baixos do que o esperado para este isolante [68]. A capacidade apresenta uma tendência para diminuir com o aumento da espessura do dielétrico, o que está de acordo com a equação (1.4).

As curvas de capacidade-frequência, na gama das altas frequências (da ordem de dezenas de kHz), apresentam um valor de capacidade constante e de acordo com o valor obtido na característica CV, para o regime de acumulação. No entanto para frequências mais baixas a capacidade aumenta exponencialmente com a diminuição da frequência, o que pode ser explicado pelo tempo de resposta às alterações no campo

eléctrico aplicado ou devido à contribuição da polarização iónica. Daqui pode resultar a sobrestimação do valor da capacidade do óxido.

A curva da característica IV revela uma elevada corrente de fuga para tensões de porta relativamente baixas, o que conduz a baixos valores de tensão de ruptura, que origina a ruptura precoce da camada dieléctrica. A densidade de corrente de fuga para tensões de polarização negativas apresenta uma tendência para diminuir com o aumento do número de camadas depositadas de AlO_x , no entanto a partir de um determinado número de interfaces predominam os defeitos, o que quebra o compromisso entre o aumento da espessura do dieléctrico e a diminuição da corrente de fuga, passando esta a dominar. A elevada corrente de fuga pode ser atribuída à porosidade dos filmes resultante da libertação de produtos gasosos aquando da reacção de auto-combustão e a presença de cargas fixas atribuídas a defeitos estruturais na interface dieléctrico-silício. Deve, ainda, ser considerado o efeito das cargas armadilhadas no dieléctrico, normalmente localizadas nas interfaces das camadas constituintes do condensador e que resultam de ligações químicas incompletas. Estes factores contribuem para a instabilidade destes dispositivos, altamente prejudicial para as suas características eléctricas.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram as características eléctricas de estruturas MIS produzidas com água como solvente da solução precursora, para uma temperatura de processamento de 350 °C e 250 °C, respectivamente.

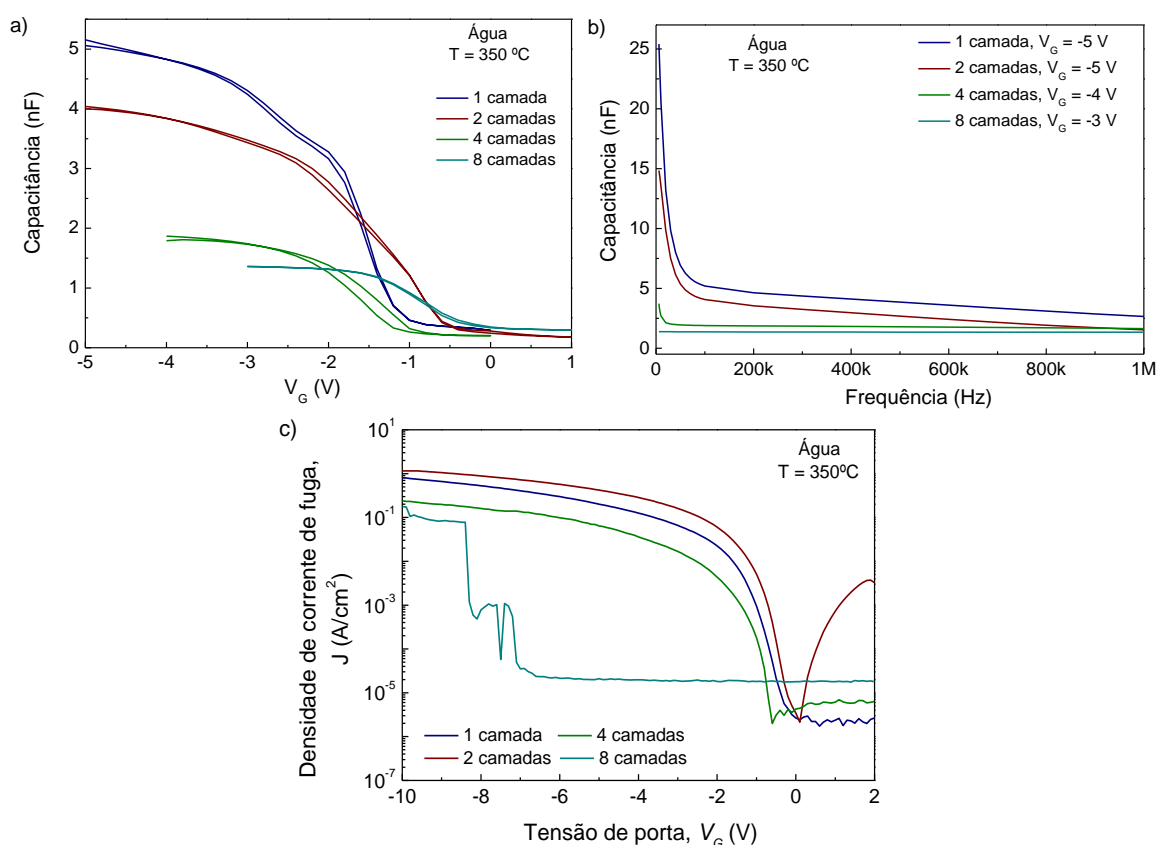


Figura 4.5 – Curvas (a) CV (a 100 kHz), (b) Cf e (c) variação da densidade de corrente de fuga em da tensão aplicada na porta para estruturas MIS com AlO_x preparado com água a 350°C.

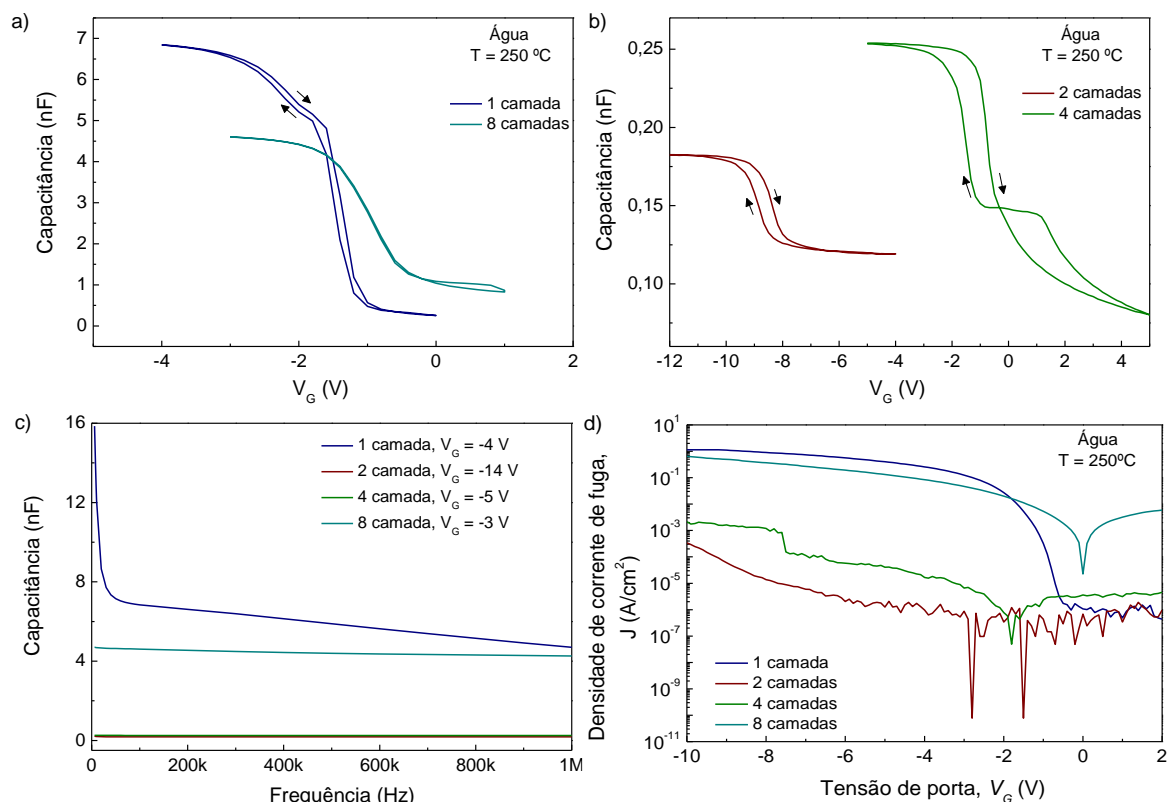


Figura 4.6 – Curvas (a,b) CV (a 100 kHz), (c) Cf, (d) IV e (e) variação da densidade de corrente de fuga em função do campo eléctrico para estruturas MIS com Al_2O_3 com água processado a 250°C .

A tabela 4.2 resume os valores obtidos para a característica capacidade-tensão e o valor da constante dielétrica k calculado, para as duas temperaturas de processamento destes dispositivos.

Tabela 4.2 – Valor de espessura, capacidade e constante dielétrica para as estruturas MIS produzidas com água como solvente da solução precursora

Solvente da solução precursora	Números de camadas depositadas	T = 350°C			T = 250°C		
		Espessura (nm)	Capacidade (nF)	Contante dielétrica, k	Espessura (nm)	Capacidade (nF)	Contante dielétrica, k
Água	1 camada	12,31	588	8,19	12,42	786	11,03
	2 camadas	12,46	463	6,52	12,93	207	0,31
	4 camadas	13,65	210	3,24	17,33	287	0,56
	8 camadas	20,76	156	3,70	27,26	529	16,29

Tal como acontece para os dispositivos produzidos com 2-metoxietanol, nos dispositivos produzidos com água também se verifica uma tendência para a diminuição do valor da capacidade em função da espessura final da camada dielétrica, sendo isto mais evidente para a temperatura de 350°C . Para a temperatura de 250°C , os condensadores com 2 e 4 camadas do material dielétrico apresentam um valor de capacidade significativamente menor do que o esperado, o que pode indicar a presença de defeitos pontuais nestes filmes finos. Geralmente, a deposição da primeira camada da solução precursora resulta numa película uniforme, a deposição das restantes camadas pode originar defeitos devido à energia da superfície, que resulta em zonas onde as camadas posteriores são depositadas e outras onde isso não

acontece, originam-se buracos na camada dielétrica. As grandes variações no valor da capacidade podem estar relacionadas com a medida desta grandeza em zonas com buracos e, portanto, com menor espessura do que o esperado.

Em média, a capacidade dos dispositivos produzidos com água é superior aos produzidos com 2-metoxietanol, uma vez que a espessura final da camada dielétrica é menor, no entanto esta diferença também pode ser resultado da elevada constante dielétrica da água. A deposição de uma camada da solução precursora, independentemente do solvente, que origina um filme fino com uma espessura média de 12,5 nm, resulta em valores da capacidade por unidade de área superiores para o dielétrico preparado com água, isto indicia novamente a influência da constante dielétrica da água, mas também pode ser explicado se estes filmes apresentarem uma densidade superior relativamente à sua preparação com 2-ME.

Devido à baixa espessura dos filmes dielétricos, o processo de deposição dos eléctrodos de alumínio por evaporação térmica resistiva pode provocar curto-circuitos, tornando-se assim num meio de passagem de corrente através do dielétrico, o que contribui para a elevada corrente de fuga.

Por último, produziram-se estruturas MIS de forma a avaliar o valor da capacidade por unidade de área do material dielétrico produzido com etanol como solvente da solução precursora. A Figura 4.7 mostra as curvas de capacidade-tensão obtidas para estas estruturas e a variação da densidade de corrente de fuga em função da tensão aplicada nestes dispositivos.

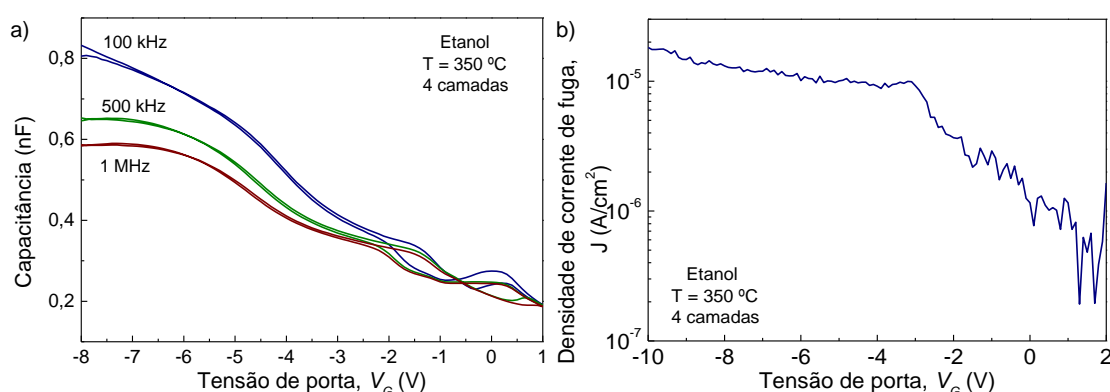


Figura 4.7 – Curvas (a) CV e (b) densidade de corrente de fuga para uma estrutura MIS com 4 camadas de AlO_x produzido por solução com etanol a 350°C.

A capacidade por unidade de área, calculada a uma frequência de 100 kHz, para AlO_x produzido com etanol foi de 92 nF/cm². A constante dielétrica obtida foi de 4,2. A análise SEM-FIB (Figura 3.18) permitiu calcular a espessura de 40 nm para estas películas, apenas comparável com as películas produzidas com 2-ME pela deposição do mesmo número de camadas. Nesta situação, a alumina (AlO_x) preparada com etanol apresenta uma capacidade ligeiramente superior ao valor obtido para o 2-ME (84 nF/cm²) e, por consequência a constante dielétrica com etanol também é superior.

4.2 Caracterização eléctrica de TFTs

A caracterização eléctrica de TFTs foi realizada por medição das características de corrente-tensão dos dispositivos produzidos, com recurso a um analisador de parâmetros de semicondutores (Agilent 4155C) ligado a um microprovador (Cascade M150), dentro de uma caixa escura, à temperatura ambiente.

4.2.1 Integração em TFTs com GIZO como camada activa

As películas de AlO_x , depositadas sobre Si, foram integradas em TFTs com semicondutor GIZO por pulverização catódica. Foram obtidas as características de transferência e de saída, para o regime linear e de saturação. A Figura 4.8 mostra a variação de corrente entre fonte e dreno, I_D , em função da tensão aplicada entre a fonte e o eléctrodo de porta, para dispositivos fabricados com AlO_x com 2-metoxietanol a 350 °C.

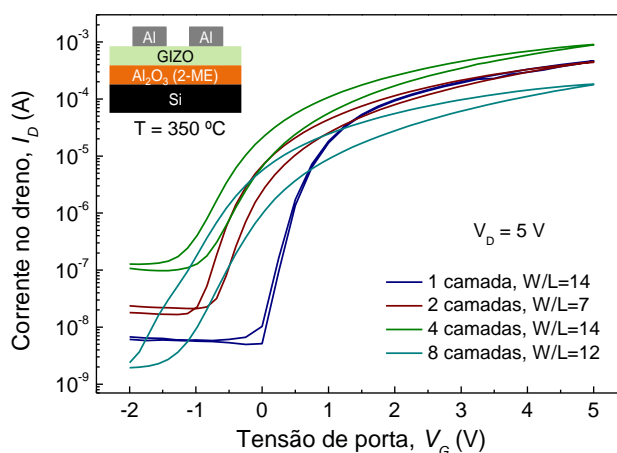


Figura 4.8 – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com 2-metoxietanol, a uma temperatura de 350 °C.

As características de transferência dos dispositivos evidenciam a modelação eficaz de corrente entre os seus terminais, o desempenho destes dispositivos foi avaliado através da tensão de abertura do canal de condução (V_{ON}), tensão limiar (V_T) e razão I_{ON}/I_{OFF} , calcularam-se ainda os parâmetros S e μ_{SAT} .

A Tabela 4.3 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos.

Tabela 4.3 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com 2-metoxietanol a 350 °C.

Solvente da solução precursora	Número de camadas depositadas	T = 350 °C						
		W/L	V_{ON} (V)	I_{ON}/I_{OFF} (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
2-ME	1 camada	14	0,0	$4,4 \times 10^4$	-0,05	0,21	15,5	0,05
	2 camadas	7	-1,0	$2,7 \times 10^4$	-0,34	0,31	164	0,29
	4 camadas	14	-1,2	$8,1 \times 10^3$	-0,29	0,47	55,4	0,44
	8 camadas	12	-1,5	$9,4 \times 10^4$	0,15	0,44	29,1	0,50

O aumento do número de camadas depositadas de AlO_x induz um desvio da tensão de abertura de canal para valores negativos, que corresponde à tensão aplicada na porta necessária para fazer aumentar I_D .

Verificou-se, também, um aumento no valor da histerese (ΔV) com o aumento da espessura, o que pode estar relacionado com as cargas armadilhadas na interface dieléctrico-dieléctrico e dieléctrico-semicondutor, principalmente devido ao aumento do número de interfaces com o aumento da espessura. Teoricamente, o aumento da espessura do dieléctrico contribui para a melhoria das suas características eléctricas, no entanto, isto implica o incremento do número de interfaces para amostras com espessura superior, o que contribui para o aumento da corrente de fuga no dispositivo e consequente degradação das suas características.

Os dispositivos não padronizados apresentam elevada mobilidade, no entanto deve considerar-se o efeito de correntes de franja como uma fonte de erro para os valores da mobilidade. [78] Em dispositivos com camadas comuns, a largura dos eléctrodos de fonte e dreno é menor do que a largura da camada activa, isto potencializa um fluxo de correntes periféricas fora do canal desenhado pelos eléctrodos fonte e dreno, resultando na sobrestimação do valor da mobilidade. Este efeito é mais significativo para dimensões do canal de condução (W/L) menores.

Tipicamente, o parâmetro S deve assumir valores $\ll 1$ (0,1 – 0,3 V/dec) que resultam em menores tensões para comutação on/off, logo em menor consumo de energia. [3] Neste caso, S assume o valor máximo de 0,47 V/dec para dispositivos com 4 camadas. Este factor está associado à qualidade da interface entre o semicondutor e o dieléctrico, através da densidade de estados de interface. Assim, o aumento no valor de S com o incremento das camadas de AlO_x indica uma tendência para um aumento da densidade de defeitos para espessuras superiores. A elevada densidade de estados traduz-se numa limitação do funcionamento do transistor, uma vez que reduz a mobilidade dos portadores [1], porque produz uma blindagem do semicondutor.

A Figura 4.9 mostra a variação de corrente entre fonte e dreno, I_D , em função da tensão aplicada entre a fonte e o eléctrodo de porta, para dispositivos fabricados com AlO_x com 2-metoxietanol a 250 °C.

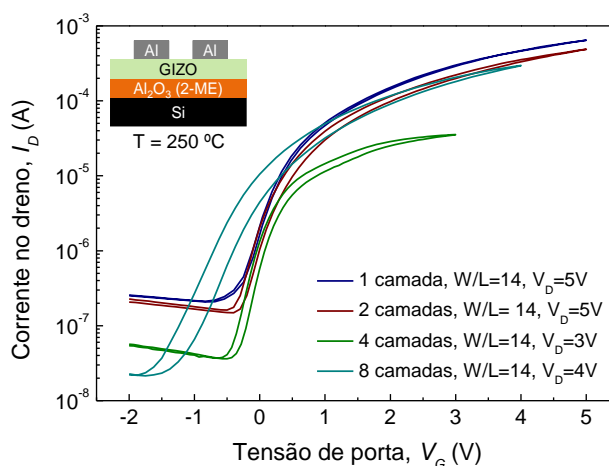


Figura 4.9 – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com 2-metoxietanol, a uma temperatura de 250 °C.

A Tabela 4.4 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos.

Tabela 4.4 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com 2-metoxietanol a 250 °C.

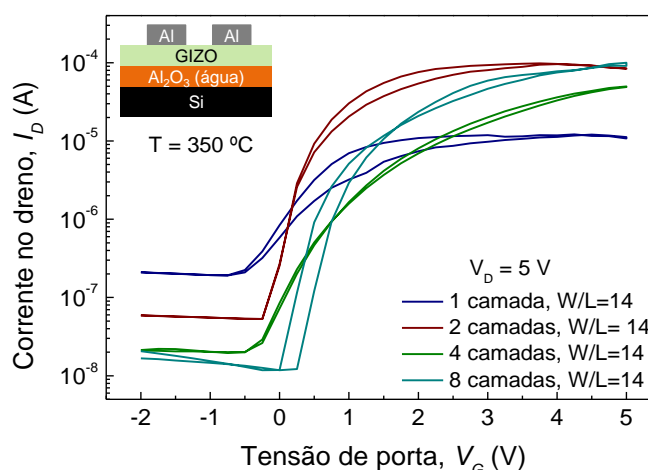
Solvente da solução precursora	Número de camadas depositadas	T = 250 °C						
		W/L	V_{ON} (V)	I_{ON}/I_{OFF} (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
2-ME	1 camada	14	-0,52	$2,5 \times 10^3$	-0,44	0,35	25,5	0,06
	2 camadas	14	-0,38	$2,3 \times 10^3$	-0,29	0,36	36,6	0,15
	4 camadas	14	-0,50	$6,6 \times 10^2$	-0,28	0,26	26,8	0,21
	8 camadas	14	-1,50	$1,3 \times 10^4$	-0,34	0,25	60	0,49

Os dispositivos produzidos a uma temperatura de 250 °C revelam menor variação no valor da tensão de abertura de canal, relativamente aos dispositivos processados a uma temperatura superior, no entanto apresentam uma razão I_{ON}/I_{OFF} inferior. A histerese também revelou ser menor para uma temperatura inferior.

A mobilidade em saturação apresenta uma tendência para aumentar com a espessura da camada dielétrica, o que está de acordo com o esperado já que a mobilidade é inversamente proporcional à capacidade do óxido, que por sua vez depende da espessura. No entanto, a capacidade do dielétrico resulta na menor contribuição para o cálculo da mobilidade, que depende de outros factores com maior influência como as características do próprio semicondutor.

Ao contrário dos dispositivos produzidos a 350 °C, uma temperatura de produção inferior resulta numa diminuição do factor S com o aumento da espessura do dielétrico. Isto reflecte uma menor densidade de estados de interface com o aumento do número de camadas de AlO_x .

A Figura 4.10 mostra a variação de corrente entre fonte e dreno, I_D , em função da tensão aplicada entre a fonte e o eléctrodo de porta, para dispositivos fabricados com AlO_x com água a 350 °C.

**Figura 4.10** – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com água, a uma temperatura de 350 °C.

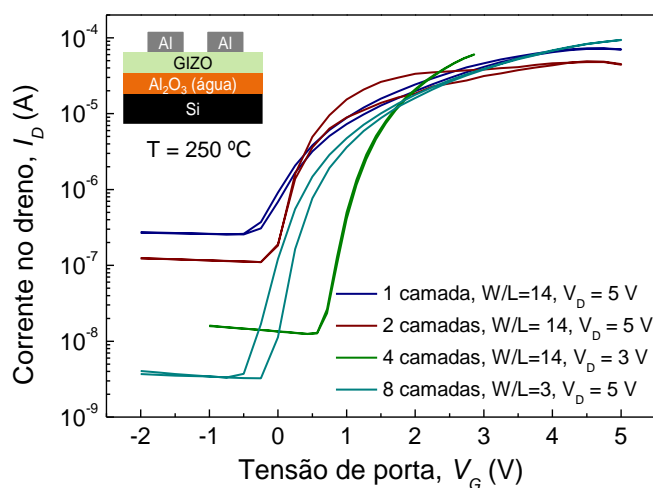
A Tabela 4.5 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos.

Tabela 4.5 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com água a 350 °C.

Solvente da solução precursora	Número de camadas depositadas	T = 350 °C						
		W/L	V_{ON} (V)	I_{ON}/I_{OFF} (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
Água	1 camada	14	-0,25	$2,8 \times 10^2$	-0,49	0,77	0,85	0,34
	2 camadas	14	-0,25	$4,7 \times 10^2$	-0,09	0,29	8,7	0,22
	4 camadas	14	0,5	$4,8 \times 10^3$	0,07	0,56	1,89	0,07
	8 camadas	14	-0,25	$3,0 \times 10^4$	0,41	0,27	9,4	0,25

Estes dispositivos mostram um comportamento semelhante entre si, onde se destaca o baixo valor de V_T para uma tensão aplicada no dreno de 5V. TFTs produzidos com água apresentam uma razão I_{ON}/I_{OFF} e mobilidade de saturação, μ_{SAT} , inferiores quando comparados com os dispositivos produzidos com 2-metoxietanol, para a mesma temperatura. Isto pode dever-se às diferenças na espessura da camada dielétrica, uma vez que menores espessuras originam capacidades superiores. No entanto, a variação da mobilidade não é linear com o número de camadas do dielétrico, que pode estar relacionado com a existência de defeitos pontuais ou à elevada porosidade resultante da libertação de produtos gasosos aquando da reacção de combustão, uma vez que os dispositivos produzidos com 2-ME a 350 °C apresentam um comportamento semelhante.

A Figura 4.11 mostra a variação de corrente entre fonte e dreno, I_D , em função da tensão aplicada entre a fonte e o eléctrodo de porta, para dispositivos fabricados com AlO_x com água a 250 °C.

**Figura 4.11** – Curvas de transferência para TFTs com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com água, a uma temperatura de 250 °C.

A Tabela 4.6 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos.

Tabela 4.6 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x produzido com água a 250 °C.

Solvente da solução precursora	Número de camadas depositadas	T = 250 °C						
		W/L	V_{ON} (V)	I_{ON}/I_{OFF} (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
Água	1 camada	14	-0,25	$2,3 \times 10^3$	-0,5	0,67	0,78	0,06
	2 camadas	14	0	$2,7 \times 10^2$	-0,2	0,35	91,7	0,27
	4 camadas	14	0,57	$4,7 \times 10^3$	0,7	0,22	84,3	0,00
	8 camadas	3	-0,25	$2,9 \times 10^4$	0,09	0,27	5,8	0,26

Tal como acontece para os dispositivos produzidos com 2-metoxietanol, os TFTs produzidos com água apresentam menor histerese para temperaturas de processamento inferiores. O valor da razão I_{ON}/I_{OFF} aumenta ligeiramente para AlO_x com água a 250 °C, relativamente a uma temperatura superior. A diminuição da corrente off, I_{OFF} , com o aumento da espessura do dieléctrico pode estar relacionada com a diminuição da corrente de fuga.

Para a mesma temperatura, dispositivos produzidos com água ou 2-ME apresentam uma razão I_{ON}/I_{OFF} comparável e uma histerese inferior para os primeiros. Estes dispositivos também apresentam uma tensão de abertura do canal de condução, V_{ON} , mais próxima de 0V, ao contrário da maior dispersão apresentada com 2-ME à mesma temperatura. No entanto, TFTs com AlO_x preparado com água apresentam maior variação na qualidade de interface dieléctrico-semicondutor, avaliada através do parâmetro S, relativamente à sua preparação com 2-ME.

Individualização dos dispositivos

A rugosidade superficial, superior para as películas de AlO_x preparadas com água em comparação com a sua preparação com 2-metoxietanol (de acordo com a secção 3.3), leva a um maior número de defeitos onde os portadores de carga podem ficar presos, o que conduz à degradação do desempenho dos dispositivos. [69] Isto aliado ao fraco crescimento da espessura da camada dieléctrica quando produzida com água conduz a um desempenho eléctrico dos TFTs mais fraco quando comparado à sua produção com 2-metoxietanol. No entanto, com vista à obtenção de dispositivos com materiais favoráveis ao ambiente, e com temperaturas de processamento que possibilitem a utilização de substratos flexíveis, fez-se a individualização da camada activa dos dispositivos com AlO_x produzido com água a 250 °C, de forma a melhorar as suas características eléctricas.

A Figura 4.12 mostra as características de transferência para TFTs com camadas individualizadas, por processos fotolitográficos e *lift-off*, produzidos com água a uma temperatura de 250 °C, com um canal de condução com dimensões $W/L = 160/20 \mu\text{m}$.

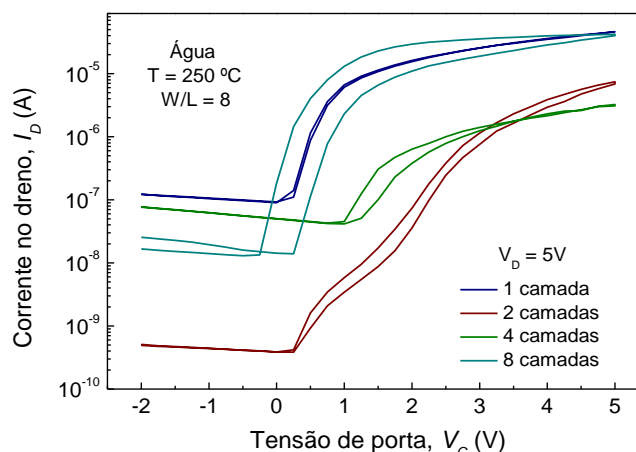


Figura 4.12 – Curvas de transferência para TFTs ($W/L=8$) individualizados com variação do número de camadas depositadas de AlO_x produzidos com água, a uma temperatura de 250 °C.

A Tabela 4.7 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos.

Tabela 4.7 – Características eléctricas de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água a 250 °C.

Solvente da solução precursora	Número de camadas depositadas	T = 250 °C						
		W/L	V_{ON} (V)	I_{ON}/I_{OFF} (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
Água	1 camada	8	0	$5,1 \times 10^2$	0,12	0,35	2,98	0,06
	2 camadas	8	0,25	$1,8 \times 10^4$	1,4	0,55	9,88	0,26
	4 camadas	8	1	$0,7 \times 10^2$	0,86	0,17	1,55	0,26
	8 camadas	8	0	$2,8 \times 10^3$	0,32	0,29	2,93	0,5

Estes dispositivos apresentam alguma dispersão na tensão de abertura de canal, V_{ON} , deslocada para valores positivos, esta variação diminui para um canal de condução de maiores dimensões, de acordo com a Figura 4.13. Isto acontece porque o fluxo de electrões da fonte para o dreno depende da largura do canal.

A tensão limiar de funcionamento é superior para estes dispositivos, quando comparados com as mesmas condições para camadas comuns, isto significa que é necessário aplicar uma tensão de porta, V_G , superior para que uma camada de acumulação, ou canal condutor, seja formado junto à interface dieléctrico-semicondutor. A mobilidade é menor para os dispositivos individualizados, o que confirma a influência das correntes de franja para dispositivos com camadas comuns. Nesta caso, o semicondutor individualizado anula a influência das correntes de franja, tornando os valores de mobilidades destes dispositivos mais reais do que os dispositivos sem individualização.

A Figura 4.13 mostra as características de transferência para TFTs com camadas individualizadas, por processos fotolitográficos e *lift-off*, produzidos com água a uma temperatura de 250 °C, com um canal de condução com dimensões $W/L = 320/20 \mu m$.

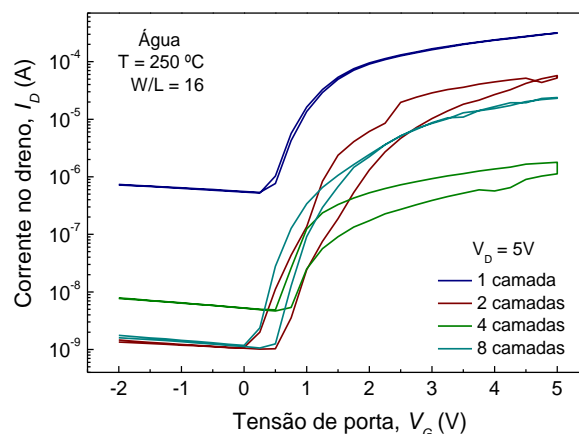


Figura 4.13 – Curvas de transferência para TFTs ($W/L=16$) individualizados com variação do número de camadas depositadas de Al_2O_3 produzidos com água, a uma temperatura de 250 °C.

A Tabela 4.8 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos.

Tabela 4.8 – Características eléctricas de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água a 250 °C.

Solvente da solução precursora	Número de camadas depositadas	T = 250 °C						
		W/L	V_{ON} (V)	I_{ON}/I_{OFF} (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
Água	1 camada	16	0,25	$6,1 \times 10^2$	0,32	0,42	7,15	0,07
	2 camadas	16	0,5	$5,6 \times 10^4$	0,72	0,37	33	0,72
	4 camadas	16	0,5	$3,8 \times 10^2$	0,43	0,49	0,75	0,68
	8 camadas	16	0,25	$2,2 \times 10^4$	0,69	0,27	0,57	0,25

A razão I_{ON}/I_{OFF} é ligeiramente superior para um canal de condução de maiores dimensões, no entanto a mobilidade de saturação apresenta grandes variações, sendo menor para espessuras maiores do dieléctrico ao contrário do expectável.

A obtenção de películas uniformes pela deposição de AlO_x preparado com água é difícil, devido à energia de superfície entre camadas, isto faz com que se obtenham filmes com espessuras variáveis ao longo da área do substrato e, por consequência, o cálculo das características eléctricas dos TFTs pode não corresponder à realidade já que a espessura real do dieléctrico pode ser diferente do valor medido.

Uma característica importante neste tipo de dispositivos é a sua estabilidade eléctrica ao longo do tempo. Para comprovar esta estabilidade, mediu-se a característica de transferência para dispositivos produzidos recentemente e com um envelhecimento de 1 mês para diferentes dimensões do canal de condução. Para isso utilizou-se a amostra com TFTs individualizados, produzidos com 8 camadas da solução precursora de AlO_x com água como solvente, a uma temperatura de 250 °C, de acordo com a Figura 4.14.

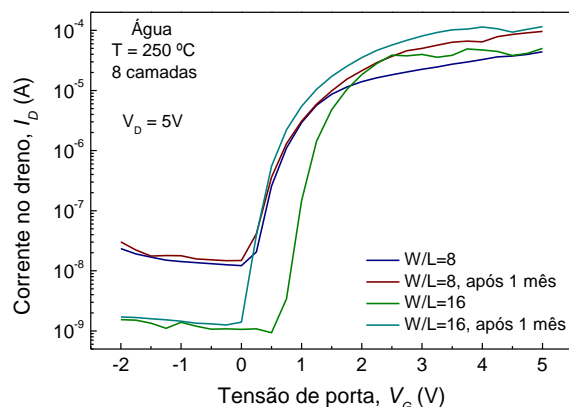


Figura 4.14 – Influência do tempo de envelhecimento nas curvas de transferência de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água, a uma temperatura de 250 °C.

A Figura 4.15 mostra influência do tempo de envelhecimento nas curvas de saída dos dispositivos da Figura 4.14.

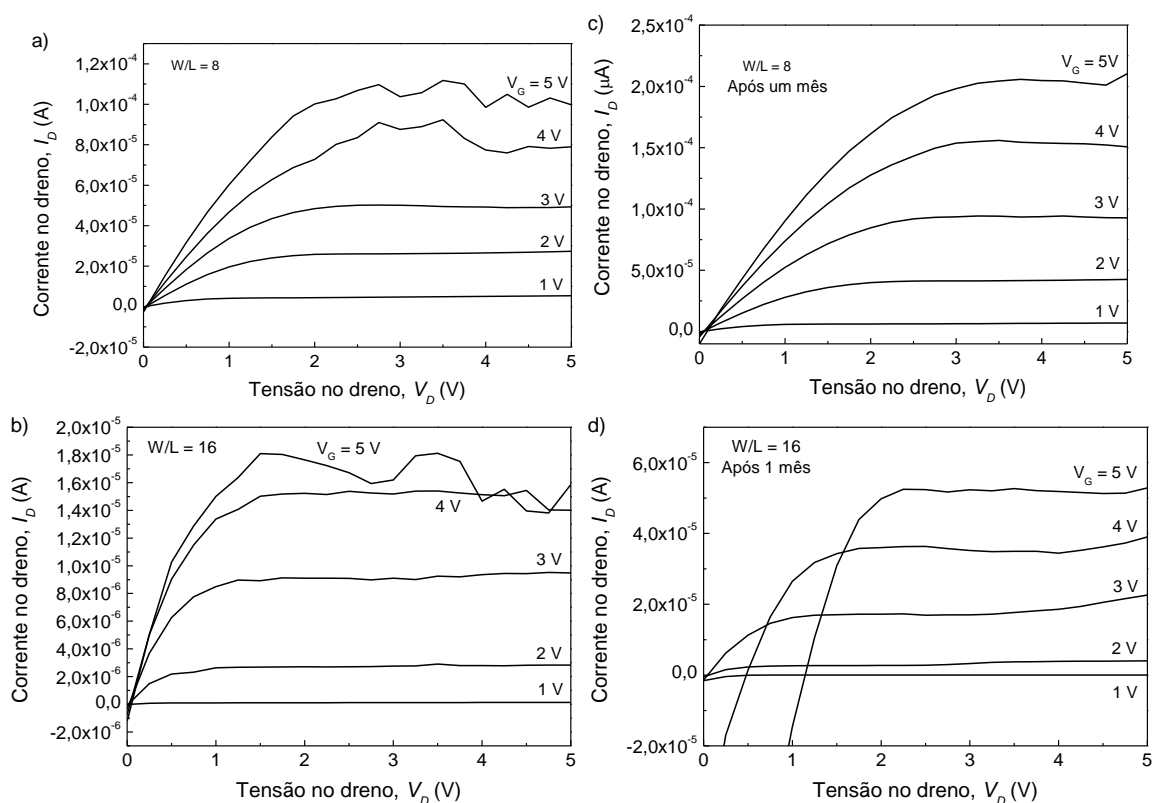


Figura 4.15 – Influência do tempo de envelhecimento nas curvas de saída de TFTs individualizados com AlO_x produzido com água, a uma temperatura de 250 °C, para um canal de condução de dimensões (a) $W/L=8$ e (b) $W/L=16$.

Verificou-se que as características eléctricas são praticamente constantes ao longo do tempo, mantendo a mesma razão I_{ON}/I_{OFF} para as diferentes dimensões do canal. No entanto, ocorreu uma diminuição de 0,5V para a tensão V_{ON} para $W/L=16$. As curvas de saída mostram uma melhoria do seu comportamento para um canal de dimensões $W/L=8$, mas o mesmo não acontece para um canal de dimensões superiores. Isto pode dever-se à absorção de água à superfície.

Como requisito necessário para o funcionamento fiável de uma ampla gama de circuitos, os dispositivos devem atingir a saturação na gama de tensões aplicadas. Neste caso, a característica de saída destes dispositivos mostram que se atinge a saturação para tensões inferiores à tensão V_G máxima aplicada (de acordo com a Figura 4.15), o que permite operar o TFTs numa gama mais baixa de tensões aplicadas na porta. A Figura 4.16 mostra as curvas de transferência e saída de um dispositivo com 8 camadas de AlO_x produzido a 250 °C, quando é aplicada uma tensão na porta entre -1 e 2V.

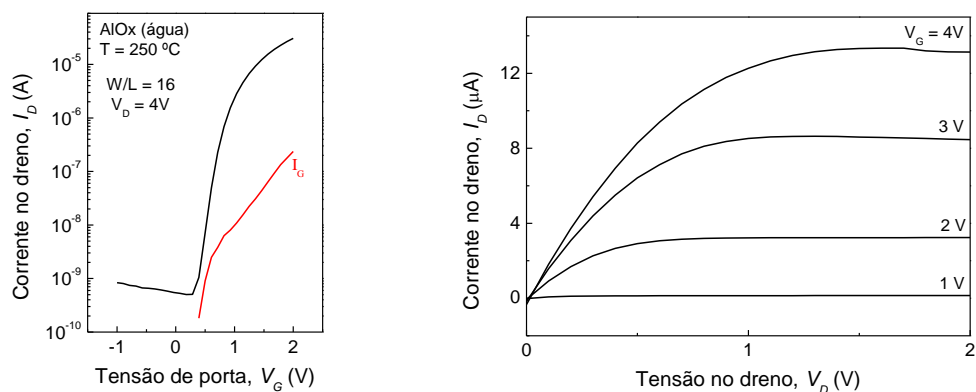


Figura 4.16 – Característica de (a) transferência e de (b) saída para TFTs individualizados com 8 camadas de AlO_x , produzidos a 250 °C.

A curva de saída mostra que a saturação é atingida para tensões no dreno perto dos 2V, o que permite ao dispositivo operar correctamente numa faixa muito estreita de tensões de porta aplicadas.

A utilização de uma camada fina de um dieléctrico de elevada constante dieléctrica permite o uso de baixas tensões de operação, tal como a gama de tensões usada neste estudo. Isto é altamente vantajoso quando comparado com a tensão mínima de 40 V necessária quando se utiliza uma espessa camada de SiO_2 como porta dieléctrica. [15]

4.2.2 Integração em TFTs com ZTO como camada activa

As tentativas de integração de AlO_x , produzido por solução com água como solvente, mostraram-se infrutíferas. A integração em TFTs deste dieléctrico com 2-metoxietanol como solvente da solução precursora mostrou resultados satisfatórios, no entanto, com vista à produção de dispositivos com materiais favoráveis ao ambiente, optou-se por produzir o dieléctrico e o semicondutor com etanol como solvente das soluções precursoras. Neste caso, fixou-se em quatro o número de camadas depositadas da solução precursora para o dieléctrico. O semicondutor também foi obtido pela deposição de 4 camadas da solução precursora, submetidas a uma temperatura de processamento igual à do material dieléctrico. A deposição da camada semicondutora de ZTO por sputtering serve como termo de comparação para este material obtido por solução.

As características de transferência dos dispositivos evidenciam a modelação eficaz de corrente entre os seus terminais, o desempenho destes dispositivos foi avaliado através da tensão de abertura do canal de condução (V_{ON}), tensão limiar (V_T) e razão I_{ON}/I_{OFF} , calcularam-se ainda os parâmetros S e μ_{sat} .

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram as curvas características obtidas para os TFTs produzidos, com a indicação da estrutura usada.

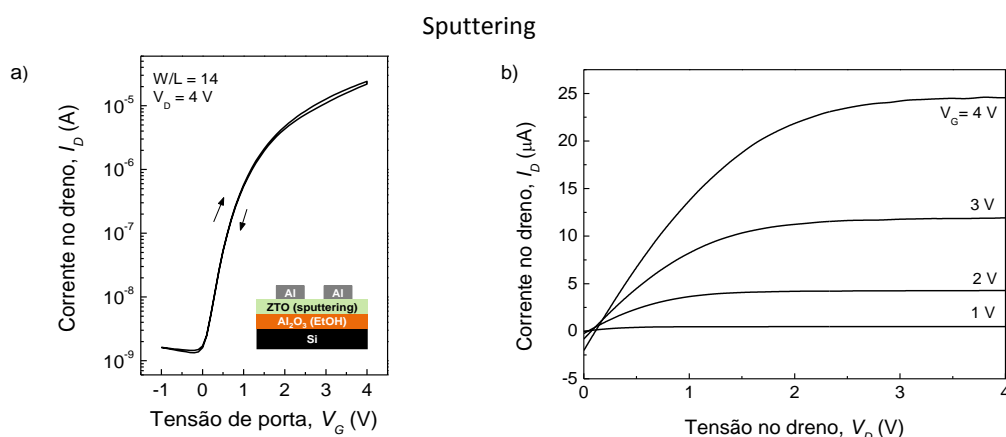


Figura 4.17 – Curvas de (a) transferência e (b) saída para TFTs ($W/L=14$) com estrutura representada em (a), produzidos a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

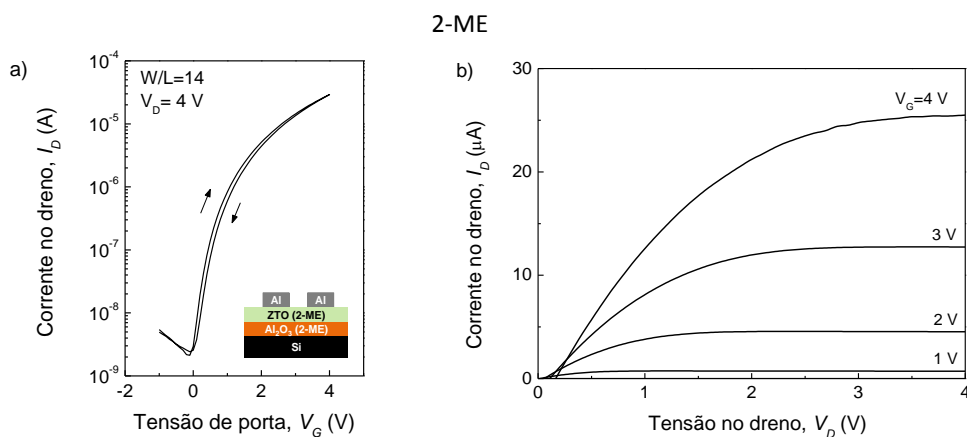


Figura 4.18 – Curvas de (a) transferência e (b) saída para TFTs ($W/L=14$) com estrutura representada em (a), produzidos a $350\text{ }^\circ\text{C}$

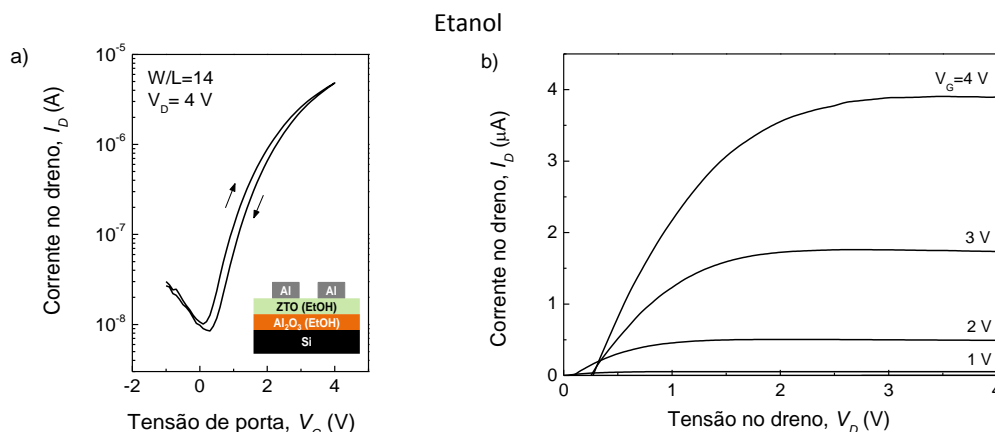


Figura 4.19 – Curvas de (a) transferência e (b) saída para TFTs ($W/L=14$) com estrutura representada em (a), produzidos a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

A Tabela 4.9 resume os valores obtidos para as características eléctricas dos diferentes tipos de TFTs produzidos, com um canal de condução de dimensões $W/L = 1400/100\text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 4.9 – Características eléctricas de TFTs com AlO_x/ZTO produzidos a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Estrutura do TFT	W/L	V_{ON} (V)	$I_{ON/OFF}$ (A)	V_T (V)	S (V/dec)	μ_{SAT} (cm^2/Vs)	Histerese (V)
AlO_x (EtOH) / ZTO (sputtering)	14	0	$1,6 \times 10^4$	0,22	0,28	3,0	0,06
AlO_x (2-ME) / ZTO (2-ME)	14	0	$1,2 \times 10^4$	0,30	0,25	2,6	0,12
AlO_x (EtOH) / ZTO (EtOH)	14	0,1	$5,7 \times 10^2$	0,36	0,62	0,8	0,23

Estes dispositivos mostram um comportamento semelhante, onde se destaca a baixa histerese (ΔV), tensão de abertura de canal $\approx 0\text{V}$ e um baixo valor de V_T para uma tensão aplicada no dreno de 4V . A característica de saída destes dispositivos mostra que se atinge a saturação para a gama das tensões aplicadas no eléctrodo de porta, com uma tensão máxima $V_G=4\text{V}$.

A integração da camada dieléctrica de AlO_x em TFTs com ZTO obtido por sputtering traduz-se no bom desempenho destes dispositivos, comparáveis aos dispositivos obtidos com a todas as camadas produzidas por técnicas físicas. [2] Os TFTs com etanol apresentam uma histerese ligeiramente superior aos dispositivos preparados com 2-metoxietanol, a mobilidade de saturação também é menor nos primeiros. Estes diferenças no desempenho dos dispositivos, processados por solução com diferentes solventes, podem dever-se a cargas presas na interface isolante-semicondutor, derivadas da composição e morfologia dos filmes.

Os TFTs com estrutura AlO_x (2-ME)/ZTO (2-ME), quando comparados com AlO_x (2-ME)/GIZO (mesmo número de camadas depositadas), apresentam uma razão I_{ON}/I_{OFF} ligeiramente superior e um factor S dentro dos valores considerados ideais, a histerese também é menor para estes dispositivos. No entanto, a mobilidade em saturação é superior quando se usa GIZO como camada activa ($55,4\text{ cm}^2/\text{Vs}$), o que está relacionado com as características superiores deste semicondutor obtido por pulverização catódica relativamente ao ZTO obtido por solução, e às interfaces diferentes criadas entre estes dois materiais.

As estruturas AlO_x (EtOH)/ZTO (EtOH) apresentam características comparáveis aos dispositivos padronizados AlO_x (água)/GIZO (4 camadas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) e uma tensão V_{ON} preferível para o etanol. No entanto,

a espessura do dieléctrico não é comparável para os dois solventes, já que o etanol permite obter um crescimento médio de 10 nm/camada mantendo a uniformidade o que não acontece com a água.

A estrutura $\text{AlO}_x(\text{EtOH})/\text{ZTO}$ (sputtering), quando comparada com $\text{AlO}_x(\text{EtOH})/\text{ZTO}$ (EtOH), apresenta melhores características eléctricas, o que indica a necessidade de optimização do semiconductor obtido por solução. No entanto, mesmo para o ZTO (sputtering), a mobilidade é inferior à obtida com $\text{AlO}_x(2\text{-ME})/\text{GIZO}$, devido uma vez mais às características superiores do último.

Para estes dispositivos com ZTO, a estabilidade em medidas de *stress* eléctrico foi avaliada em atmosfera de ar e vácuo (com uma pressão de 10^{-5} mbar) através da aplicação de uma tensão constante no eléctrodo de porta, equivalente a um campo eléctrico de 0,5 MV/cm, enquanto os eléctrodos fonte e dreno foram mantidos ligados à terra. Os dispositivos foram sujeitos a *stress* durante 3h, e avaliou-se a sua recuperação nas horas seguintes.

As características de transferência dos dispositivos foram medidas em regime linear durante o teste de *stress* e em recuperação, com uma tensão no dreno (V_D) de 0,5V, em ambiente escuro. A Figura 4.20 mostra os resultados obtidos nos testes de *stress* em atmosfera de ar e vácuo para as diferentes amostras produzidas de AlO_x/ZTO .

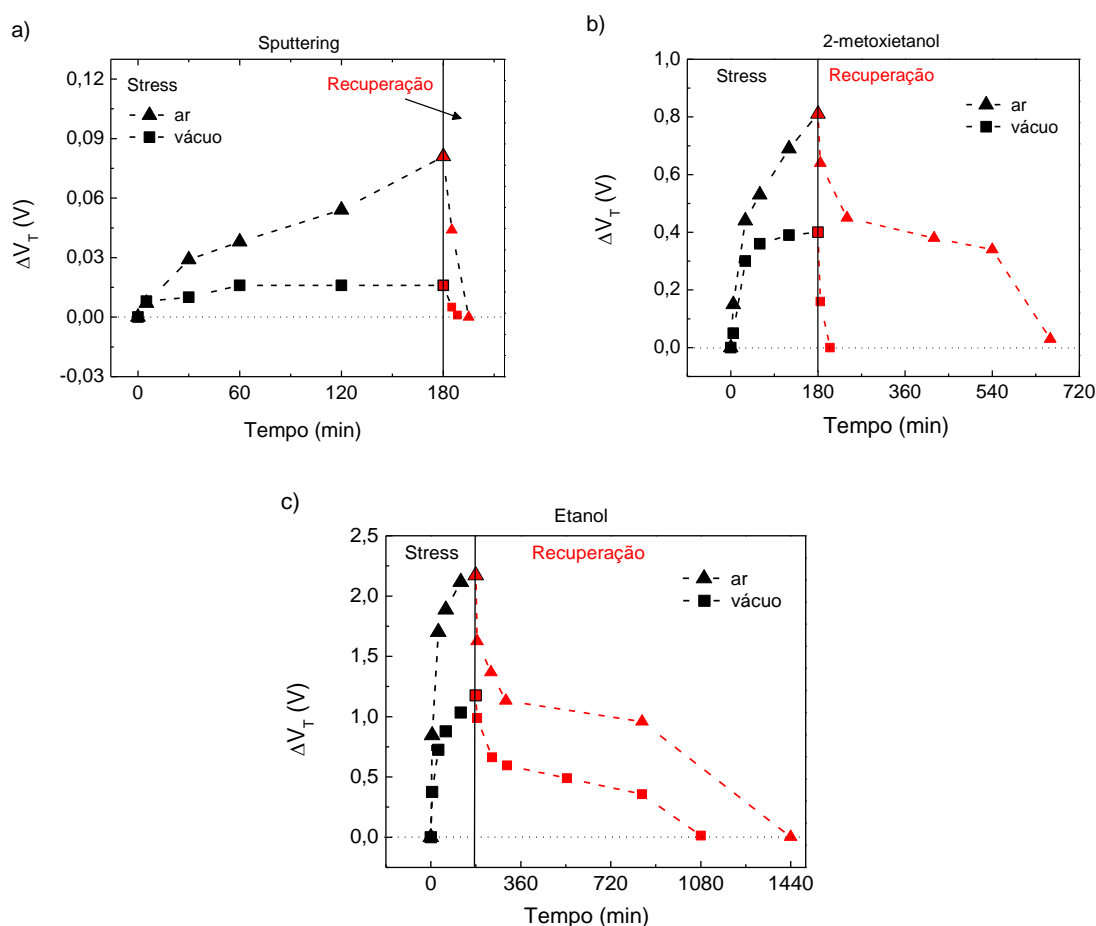


Figura 4.20 – Variação da tensão limiar (V_T) durante a aplicação de uma tensão de polarização constante de 0,5 MV/cm em atmosfera de ar e vácuo para TFTs de AlO_x/ZTO por (a) sputtering, (b) com 2-metoxietanol e com (c) etanol.

Após polarização positiva de *stress* na porta, ocorre um deslocamento paralelo das curvas de transferência para tensões de porta superiores, que se traduz no incremento da tensão limiar. Os dispositivos

recuperam as suas características originais depois de um período de relaxamento à temperatura ambiente. Os dispositivos com ZTO produzido por *sputtering* revelam uma rápida recuperação das suas características, ao invés dos dispositivos com etanol que mostram uma recuperação lenta, até um máximo de 21h em atmosfera de ar, evidenciando a maior maturidade dos processos de deposição de óxidos semicondutores por via física.

A mudança de tensão limiar induzida por *stress* é consistente com um mecanismo de retenção de cargas na interface isolante-semicondutor. [70] A carga armadilhada cria um campo eléctrico que tem que ser compensado pela polarização na porta antes da formação da camada de acumulação. Não foram observadas alterações significativas do parâmetro *S* para nenhum dos dispositivos, o que significa que os testes de *stress* não induziram a criação de defeitos adicionais na interface semicondutor-dieléctrico, a mobilidade e a corrente de fuga também não sofreram alterações.

Dispositivos com estrutura *bottom gate* apresentam instabilidade da tensão limiar que está relacionada com o oxigénio atmosférico e a humidade adsorvidos na superfície da camada de ZTO [70], confirmado pelo maior incremento na tensão limiar para os testes de esforço realizados em atmosfera de ar.



Capítulo 5 - Conclusões e perspectivas futuras

Neste estudo, produziram-se de filmes finos de óxido isolante (AlO_x) por solução posteriormente aplicados em dispositivos electrónicos: condensadores MIS e transístores de filmes finos com camada semicondutora processada por pulverização catódica, GIZO, e por solução, ZTO. Avaliaram-se os efeitos da temperatura de síntese do óxido de alumínio e o solvente e número de camadas depositadas da solução precursora no desempenho global dos dispositivos.

As soluções precursoras de AlO_x e ZTO revelaram a característica exotérmica da reacção de combustão, essencial para a produção de películas dieléctricas ou semicondutoras a uma temperatura que possibilite a utilização de substratos flexíveis. Os filmes dieléctricos mostraram elevada transmitância, $\approx 90\%$, na região do visível, o que resultou num hiato óptico de 4,6 eV independentemente do solvente da solução precursora, no entanto este valor é mais baixo do que o esperado para este material. Foi comprovada a presença de óxido de alumínio com uma distribuição uniforme nos filmes produzidos de AlO_x , que revelaram uma estrutura amorfa, tal como as películas semicondutoras de ZTO. Foi avaliado o incremento na espessura final dos filmes de óxido isolante tendo-se calculado um crescimento médio de 8 nm para as soluções precursoras com 2-metoxietanol, para AlO_x produzido com água a taxa de crescimento por camada não é constante e a espessura final é menor relativamente ao 2-metoxietanol, o que pode dever-se à densificação dos filmes finos e a alterações na energia da superfície que impossibilita a deposição uniforme das camadas. O incremento na espessura de filmes finos de AlO_x produzidos com etanol apresenta um comportamento próximo do 2-metoxietanol com um crescimento médio de 10 nm por camada.

A caracterização de estruturas MIS produzidas com AlO_x mostra uma tendência para a diminuição da capacidade com o aumento da espessura do dieléctrico, como esperado. No entanto, os valores da constante dieléctrica calculados são mais baixos do que o esperado para este isolante. O valor da capacidade apresenta maiores variações para filmes finos produzidos a 250 °C, que pode estar relacionado com a degradação incompleta dos reagentes iniciais. As curvas da característica IV revelam uma elevada corrente de fuga para tensões de porta relativamente baixas em estruturas MIS, o que pode ser atribuído à porosidade dos filmes resultante da libertação de produtos gasosos aquando da reacção de auto-combustão e a presença de cargas fixas atribuídas a defeitos estruturais na interface dieléctrico-silício.

As películas de AlO_x , depositadas sobre Si, foram integradas em TFTs com semicondutor GIZO por pulverização catódica ou ZTO por pulverização catódica e solução. As características de transferência dos dispositivos evidenciam a modelação eficaz de corrente entre os seus terminais. Películas dieléctricas preparadas com água e integradas em TFTs (AlO_x/GIZO) demonstraram bom desempenho eléctrico, com uma mobilidade máxima de 33 cm^2/Vs para dispositivos individualizados e tensões de operação, com AlO_x preparado a uma temperatura tão baixa quanto 250 °C. A grande variabilidade nas características eléctricas com o aumento da espessura do dieléctrico pode dever-se a problemas de interface entre camadas, como cargas armadilhadas e elevada porosidade ou degradação incompleta dos reagentes iniciais. Estes factores contribuem para a instabilidade destes dispositivos, altamente prejudicial para as suas características eléctricas. TFTs produzidos por solução (AlO_x/ZTO) a 350 °C demonstraram baixa histerese e tensão limiar e uma mobilidade de saturação de 0,8 cm^2/Vs para baixas tensões de operação.

Este estudo mostra resultados promissores na integração de películas dieléctricas de AlO_x obtidas por síntese por combustão com solventes favoráveis ao ambiente e a temperaturas de 350 °C ou 250 °C, que possibilitam a utilização de substratos flexíveis. Os TFTs mostram um bom desempenho, com a vantagem de operarem a tensões consideravelmente mais baixas que as necessárias para SiO_2 , devido à alta capacidade do dieléctrico. Além disso, a caracterização térmica indicia a possibilidade de preparação deste óxido a uma

temperatura $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, que conjugado com a utilização de solventes amigos do ambiente, traduzir-se-ia num avanço notável no desenvolvimento de materiais isolantes.

No futuro seria interessante averiguar os parâmetros óptimos para a reação de combustão de forma a melhorar as características das películas isolantes, em particular averiguar a influência dos nitratos e do oxidante. Um estudo das características de interfaces pode revelar-se fundamental para a eficaz deposição de camadas deste isolante, traduzindo-se num incremento efectivo da sua espessura. Sugere-se ainda o estudo do recozimento das camadas obtidas por solução sob efeito da radiação UV, que pode potenciar a utilização de uma temperatura de processamento menor. A técnica RTA (Rapid thermal annealing) também pode ser útil para a melhoria das características de filmes obtidos por combustão, uma vez que a temperatura é aplicada uniformemente e em ambiente controlado a todo o volume da camada depositada, ao contrário do recozimento em placa de aquecimento.

Apesar de neste trabalho terem sido usados apenas substratos rígidos (silício), seria interessante implementar esta tecnologia em substratos flexíveis e de baixo custo como o PET.

Referências

- [1] L. M. N. Pereira, *Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTs*, Dissertação de Doutorado, 2008.
- [2] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, "Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances," *Adv. Mater.*, vol. 24, pp. 2945-2986, 2012.
- [3] P. M. C. Barquinha, *Transparent Oxide Thin-Film Transistors: production, characterization and integration*, Dissertação de Doutorado, 2010.
- [4] A. Sharma, O. P. Modi, G. K. Gupta, "Effect of fuel to oxidizer ratio on synthesis of Alumina powder using Solution Combustion Technique," *Advances in Applied Science Research*, vol. 3, pp. 2151-2158, 2012.
- [5] <http://vipulsingh.synthasite.com/dielectric.php>, Consultado em 20/07/2014.
- [6] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," *Solid State and Materials Science*, pp. 44-50, 2008.
- [7] S. L. González-Cortés, F. E. Imbert, "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)," *Applied Catalysis A*, pp. 117-131, 2013.
- [8] E. J. Bae, Y. H. Kang, M. Han, C. Lee, S. Y. Cho, "Soluble oxide gate dielectrics prepared using the self combustion reaction for high-performance thin-film transistors," *J. Mater. Chem. C*, p. 5695, 2014.
- [9] A. Sharma, O. P. Modi, G. K. Gupta, "Combustion Synthesis of Nanocrystalline Al₂O₃ Powder using Aluminium Nitrate and Urea as reactants—influence of reactant composition," *Advances in Applied Science Research*, pp. 3810-3824, 2012.
- [10] J. C. Toniolo, *Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução*, Dissertação de Doutorado, 2009.
- [11] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, "Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Materials Science*, pp. 804-874, 2012.
- [12] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. R. Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," *Combustion and Flame*, p. 71, 1982.
- [13] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/configuration.html>, Consultado em 25/07/2014.
- [14] A. Mali, A. Petric, "Synthesis of sodium β' -alumina powder by sol-gel combustion," *Journal of the European Ceramic Society*, p. 1229-1234, 2012.
- [15] M. G. Kim, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti, T. J. Marks, "Low-temperature fabrication of high performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing," *Nature Materials*, p. 382, 2011.
- [16] S. Jeong, J. Moon, "Low-temperature, solution-processed metal oxide thin film transistors," *J. Mater. Chem.*, p. 1243, 2012.
- [17] R. Martins, E. Fortunato, P. Barquinha, L. Pereira, *Transparent Electronics: From Materials to Devices*, John Wiley & Sons, 2012.
- [18] B. N. Pal, B. M. Dhar, K. C. See, H. E. Katz, "Solution-deposited sodium beta-alumina gate dielectrics for low-voltage and transparent field-effect transistors," *Nat Mater*, p. 898, 2009.
- [19] S. H. Kim, I. Kang, Y. G. Kim, H. R. Hwang, Y. Kim, S. Kwon, J. Jang, "High performance ink-jet printed diketopyrrolopyrrole-based copolymer thin-film transistors using a solution-processed aluminium oxide dielectric on a flexible substrate," *J. Mater. Chem. C*, p. 2408, 2013.
- [20] J. Tardy, M. Erouel, A. L. Deman, A. Gagnaire, V. Teodorescu, M. G. Blanchin, B. Canut, A. Barau, M. Zaharescu, "Organic thin film transistors with HfO₂ high-k gate dielectric grown by anodic oxidation or deposited by sol-gel," *Microelectronics Reliability*, p. 372, 2007.
- [21] N. Avci, P. Smet, J. Lauwaert, H. Vrielinck, D. Poelman, "Optical and structural properties of aluminium oxide thin films prepared by a non-aqueous sol-gel technique," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, p. 327, 2011.
- [22] M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, M. Schioppa, "Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes," *Journal of the European Ceramic Society*, p. 115, 2007.

- [23] C. Avis, J. Jang, "High-performance solution processed oxide TFT with aluminum oxide gate dielectric fabricated by a sol-gel method," *J. Mater. Chem.*, p. 10649, 2011.
- [24] R. R. J. W. T. R. B. D. Halliday, *Fundamentos de Física: Electromagnetismo*, LTC, 2009.
- [25] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física: Electromagnetismo*, LTC: Trad. R. Biasi, 2009.
- [26] <http://www.climatetechwiki.org/technology/jiqweb-es-ec>, Consultado em 11/08/2014.
- [27] *Catálogo de equipamento: C-V Characterization of MOS Capacitors Using the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System*, Keithley Instruments, Inc., 2007.
- [28] A. C. Pimentel, *Desenvolvimento de películas à base de ZnO, condutoras e resistivas para aplicação em electrónica transparente*, Dissertação de Mestrado, 2006.
- [29] E. Fortunato, P. Barquinha, G. Gonçalves, L. Pereira, R. Martins, *Oxide Semiconductors: From Materials to Devices*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [30] K. S. T. R. A. A. Sedra, *Microeletronica*, Makron Books, 1995.
- [31] A. R. X. d. Barros, *Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino*, Dissertação de Mestrado, 2009.
- [32] J. R. Vig, "UV/ozone cleaning of surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A*, p. 1027, 1985.
- [33] *Ultraviolet-Ozone Surface Treatment*, Three Bond Technical News, 1987.
- [34] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier Inc. , 2010.
- [35] <http://www2.ess.nthu.edu.tw/~fangang/download/Micro%20System%20Fabrication%20and%20Experiment/LEC6-PVD.pdf>, Consultado em 18/08/2014.
- [36] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5-CAP1.pdf>, Consultado em 17/08/2014.
- [37] A. J. Wemans, *Descargas luminescentes anómalas com cátodo magnetron – Descargas reactivas*, Dissertação de Doutoramento, 2009.
- [38] <http://marriott.tistory.com/97>, Consultado em 17/08/2014.
- [39] A. I. B. Rovisco, *Monitorização e Otimização da Deposição de Filmes de Óxidos Mistos por RF-Sputtering*, Dissertação de Mestrado, 2012.
- [40] *Protocolo de aulas práticas de Tecnologias de Micro e Nanofabricação: Litografia*, 2013.
- [41] J. Wiley, *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*, 2008.
- [42] <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento>, Consultado em 11/08/2014.
- [43] *Catálogo de produto: Differential Scanning Calorimetry (DSC), A Beginner's Guide*, PerkinElmer, 2013.
- [44] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry.html>, Consultado em 05/08/2014.
- [45] *Catálogo de produto: Simultaneous Thermal Analysis: Method, Technique, Applications*, NETZSCH Analyzing & Testing.
- [46] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html>, Consultado em 05/08/2014.
- [47] [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy. [Acesso em 19 08 2014].
- [48] J. Martinho., *Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e Visível*, Química, 1994.
- [49] *Catálogo de produto. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Thermo Nicolet Corporation, 2001.
- [50] <http://www.smithsdetection.com/pt/deteccao-de-agentes-biologicos/25-technologies/280.html>, Consultado em 19/08/2014.
- [51] *Technical Note. FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)*, PerkinElmer.
- [52] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [53] I. I. F. Cunha, *Desenvolvimento de nanofilmes à base de óxido de tungsténio para aplicações em transístores electrocrómicos*, Dissertação de Mestrado, 2013.

- [54] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3755>, Consultado em 01/09/2014.
- [55] B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- [56] *Apontamentos da disciplina "Técnica de Caracterização Experimental"*, Universidade do Minho.
- [57] H. T. C. Fonseca, *Quantificação de fases por difração de raios X dum cerâmico*, Dissertação de Mestrado, 2011.
- [58] A. T. Pinto, *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino*, Dissertação de Doutoramento, 2004.
- [59] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters*, 1986.
- [60] P. Eaton, P. West, "Atomic Force Microscopy," *Oxford University Press*, 2010.
- [61] http://afmhelp.com/index.php?option=com_content&view=article&id=51&Itemid=57, Consultado em 09/08/2014.
- [62] <http://www.mspc.eng.br/tecdiv/rugosid110.shtml>, Consultado em 09/08/2014.
- [63] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html, Consultado em 10/08/2014.
- [64] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer, 1998.
- [65] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html, Consultado em 10/08/2014.
- [66] Park, J. H.; Kim, K.; Yoo, Y. B.; Park, S. Y.; Lim, K.-H.; Lee, K. H.; Baik, H. K.; Kim, Y. S., "Water adsorption effects of nitrate ion coordinated Al₂O₃ dielectric for high performance metal-oxide thin-film transistor," *J. Mater. Chem. C*, p. 7166–7174, 2013.
- [67] MULLER, R.S.; Kamins, T. L., *Devices electronics for integrated circuits*. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [68] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *J. Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, p. 265–291, 2004.
- [69] Park J H, Choi W J, Oh J Y, Chae S S, Jang W S, Lee S J, Song K M, Baik H K, " Aqueous-Solution-Processed Zinc Tin Oxide Thin Film Transistor Jpn," *J. Appl. Phys.*, 2011.
- [70] Nayak P K, Pinto J V, Goncalves G, Martins R and Fortunato E, "Environmental, Optical, and Electrical Stability Study of Solution-Processed Zinc-Tin-Oxide Thin-Film Transistors," *J. Disp. Technol.*, 2011.
- [71] E. Pitthan, *Filmes de SiO₂ depositados e crescidos termicamente sobre SiC: Caracterização Físico-Química e Elétrica*, Dissertação de Mestrado, 2013.
- [72] *Scintag, Chapter 7: Basics of X-ray Diffraction*, 1999.
- [73] J. M. Pereira, *Fundamentos de Electrónica: Transístores de Efeito de Campo*, IST, 2010.
- [74] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Devices and Nanophysics*, Springer, 2006
- [75] A. Sharma, C. Madhu, J. Singh, *Performance Evaluation of Thin Film Transistors: History, Technology Development and Comparison: A Review*, International Journal of Computer Applications, 2014.
- [76] J. Liu, D. Buchholz, J. Hennek, R. Chang, A. Facchetti, T. Marks, *All-Amorphous-Oxide Transparent, Flexible Thin-Film Transistors. Efficacy of Bilayer Gate Dielectrics*, JACS Articles, 2010.
- [77] A. Dimoulas, G. Vellianitis, A. Travlos, V. Ioannou-Sougleridis, and A. G. Nassiopoulou, *Structural and electrical quality of the high-k dielectric Y₂O₃ on Si (001): Dependence on growth parameters*. Journal of Applied Physics, 2002
- [78] K. Okamura, D. Nikolova, N. Mechau, H. Hahn, *Appropriate choice of channel ratio in thin-film transistors for the exact determination of field-effect mobility*, Applied Physics Letters, 2009